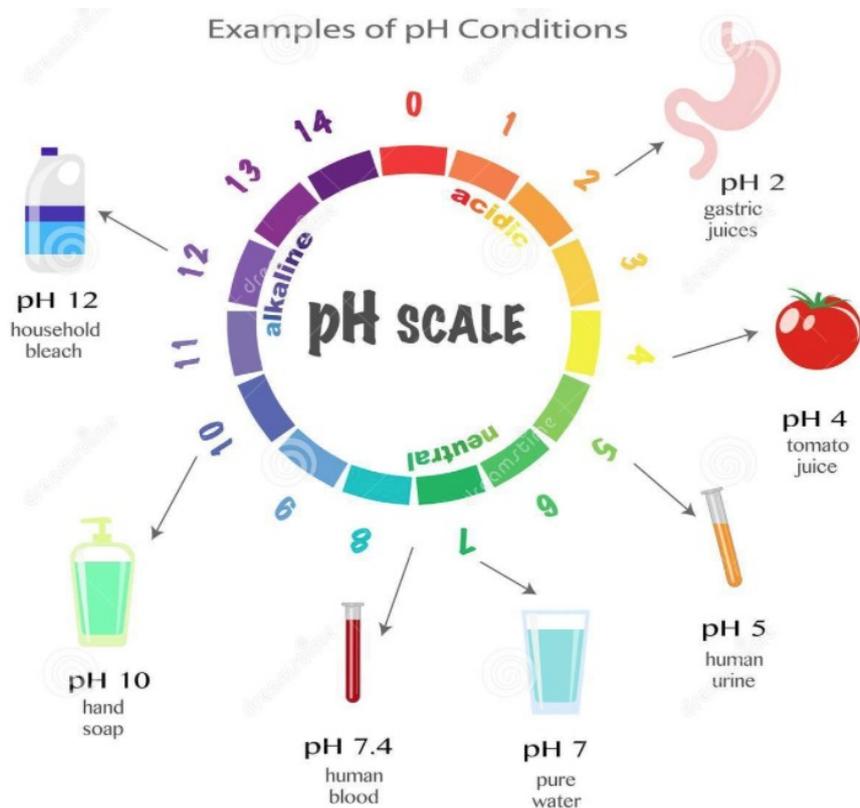


## Réactions acide - base

<https://youtu.be/4KppnxzK4MA> (seulement les seize premières minutes).

### Programme

Acido - basicité	
Réactions acido-basiques - constante d'acidité - diagramme de prédominance.	Identifier la nature des réactions en solutions aqueuses. Extraire de ressources disponibles les données thermodynamique pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse ou interpréter des observations expérimentales. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes d'équilibre sont connues. Retrouver les valeurs des constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution.
Méthode pH-métrie	Suivre un titrage par pH - métrie. Repérer l'équivalence et l'exploiter pour le calcul de la valeur d'une concentration . Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre.
Indicateurs colorés	Effectuer un titrage en utilisant un indicateur de fin de réaction.



## I DEFINITIONS

### I-1. Acides et bases de Brönsted

En 1923, Brönsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un ion  $H^+$ .

Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ion  $H^+$ .

Cette définition engendre la notion de couple **acide/base** : à tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement.

Ils sont liés par l'équilibre :



En réalité, le solvant  $H_2O$  intervient et on définit alors l'acide comme étant une espèce capable de « protoner » le solvant et la base comme une espèce capable de « déprotoner » le solvant.

Lorsque qu'un acide AH (ou HA) perd un proton  $H^+$  et forme l'espèce chimique  $A^-$ , cette dernière est susceptible de capter à son tour un proton  $H^+$  afin de donner à nouveau l'acide AH. Cela signifie que l'espèce chimique  $A^-$  est une base.



On dit alors que AH et  $A^-$  forment le couple acide-base AH/ $A^-$

Couple AH/ $A^-$  équation de réaction correspondante :  $AH = A^- + H^+$

De même, lorsqu'une base  $B^-$  capte un proton et forme l'espèce chimique BH, cette dernière est susceptible de perdre ce proton  $H^+$  et de donner à nouveau la base  $B^-$ . Cela signifie que l'espèce chimique BH est un acide. et que  $B^-$  et BH forment le couple acide base .

Couple BH/ $B^-$  équation de réaction correspondante :  $B^- + H^+ = BH$

Un couple acide-base est constitué d'un acide et d'une base dits **conjugués**, qui s'obtiennent l'un à partir de l'autre par **échange (gain ou perte) d'un proton  $H^+$** .

Les acides et bases courants au laboratoire :

Acides	Bases
Acide chlorhydrique : HCl	Soude (ou hydroxyde de sodium) NaOH
Acide sulfurique : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Potasse(ou hydroxyde de potassium) : KOH
Acide nitrique : HNO <sub>3</sub>	Ion hydrogénocarbonate HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Acide phosphorique : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ammoniac NH <sub>3</sub>
Acide acétique (ou éthanoïque) CH <sub>3</sub> COOH	



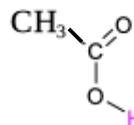
Pour chaque acide ou base, écrire la(les) demi-équation(s) acido basique associée(s) .Qu'est ce qu'un polyacide ? Une polybase ? Les identifier dans les exemples précédents. Qu'est ce qu'une espèce ampholyte (ou amphotère) ? Les identifier dans les exemples précédents. Mettre en évidence les différents couples acide/base qui interviennent dans les réactions ci-dessus.

## **I- 2. Réactions acido-basiques**

Une réaction acide-base est une réaction d'échange d'ion  $H^+$  entre un donneur de  $H^+$  (acide) et un accepteur d'ion  $H^+$  (base).



Écrire la réaction entre l'ammoniac  $NH_3$  et l'acide acétique  $CH_3COOH$ , puis entre l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et l'hydroxyde de sodium  $NaOH$  et enfin entre l'acide chlorhydrique  $HCl$  et l'hydroxyde de sodium  $NaOH$  .



Ce proton est faiblement lié à l'atome d'oxygène vu l'électronégativité de ce dernier. Il peut donc être cédé, ce qui confère un caractère acide à la molécule.



### I-3. L'eau : une espèce amphotère

Le couple ( $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ ) et le couple ( $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ) sont les deux couples acide-base mettant en jeu la molécule d'eau.



Expliquer pourquoi l'eau est une espèce amphotère.

Écrire la réaction acide-base associée aux couples de l'eau. Quel nom porte cet équilibre ?

Quelle est la constante d'équilibre associée à cette réaction ?

## I-4. Le pH

Le pH est défini par la relation :  $\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$  avec  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  : activité de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{H}^+]$  lorsque la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  n'est pas trop élevée.

Pour l'eau pure on a :  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7}$  mol /L . Le pH vaut donc 7.

solution acide  $\neq$  acide (espèce)

Dans une solution acide :  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$

Solution acide :  $\text{pH} < 7$  et solution basique :  $\text{pH} > 7$ .

## II- FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE

### II-1. Définitions

**acide fort** : c'est un acide qui réagit entièrement avec l'eau. L'espèce AH n'existe pas dans l'eau.

**base forte** : c'est une base qui réagit totalement avec l'eau. La base  $\text{A}^-$  n'existe pas dans l'eau.

**acide faible** : c'est un acide qui réagit partiellement dans l'eau, l'espèce AH existe dans l'eau, la réaction est équilibrée.

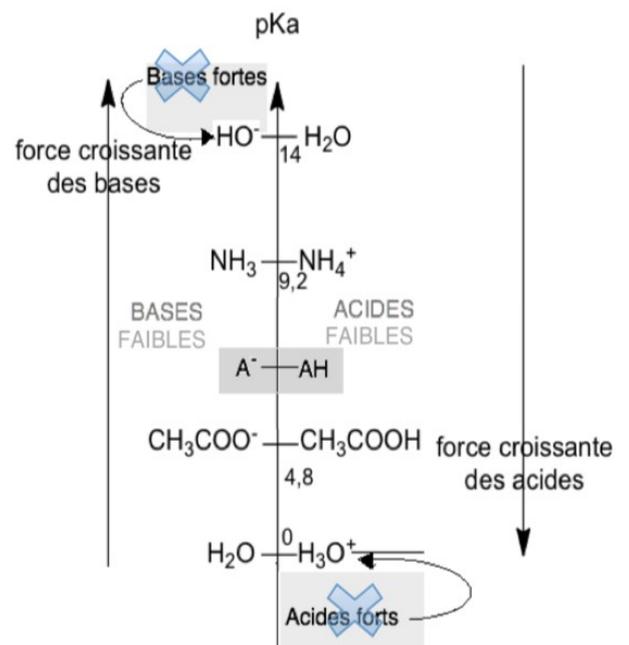
**base faible** : c'est une base qui réagit partiellement dans l'eau, l'espèce  $\text{A}^-$  existe dans l'eau, réaction équilibrée.

L'acide éthanóïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) est un acide faible. Puisque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible, l'ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est une base faible.

Puisque HCl est un acide fort,  $\text{Cl}^-$  est une espèce indifférente.

Puisque NaOH est une base forte,  $\text{Na}^+$  est une espèce indifférente.

Ainsi l'acide éthanóïque est un acide faible mais plus fort que l'ion ammonium et l'ammoniac est une base faible mais plus forte que l'ion éthanóate.



## II-2. Constante d'équilibre de dissociation de l'acide

Dans le cas des acides faibles, on définit la constante d'équilibre de dissociation de l'acide ou constante d'acidité.



Elle est notée  $K_A$  et s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{p}K_A = - \log K_A$$

On utilise généralement le  $\text{p}K_A$  plutôt que le  $K_A$  pour déterminer la force d'un acide.

On remarque que **plus l'acide est fort plus le  $\text{p}K_A$  est petit**. En effet, si celui est fortement dissocié, la concentration  $[\text{AH}]$  devient faible.



Ecrire  $K_A$  pour les couples :



Par analogie, on définit la constante de basicité  $K_B$ , comme la constante d'équilibre associée à l'équilibre :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ .



Donner l'expression de  $K_B$ . (Remarque : la notion de constante de basicité est peu utilisée mais on ne sait jamais!).

Quelle est la relation entre  $pK_A$  et  $pK_B$  ?

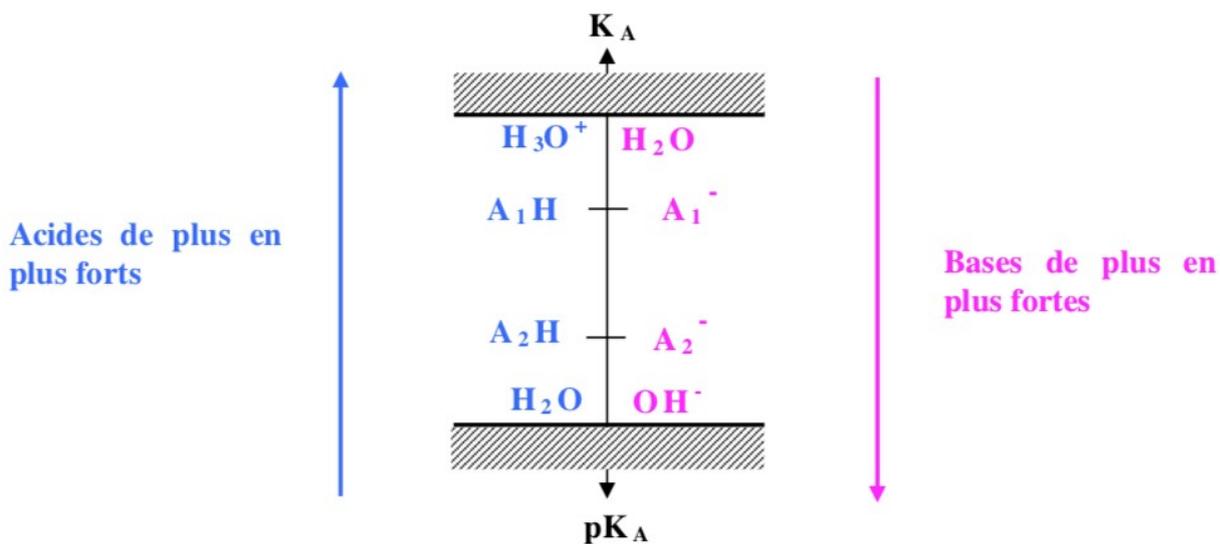
### II-3. Autre définition du pH

La relation devient en introduisant les logarithmes dans la relation du  $K_A$  :

$$-\log [K_A] = -\log [H^+] - \log([A^-]/[AH]) \quad \rightarrow \quad pK_A = pH - \log([A^-]/[AH])$$

d'où la définition du pH en fonction du  $pK_A$  :

$$pH = pK_A + \log([A^-]/[AH]) \text{ relation d' Henderson-Hasselbalch}$$



Dans l'eau, l'échelle d'acidité s'étend de  $pH = 0$  et  $pH = 14$ .

#### II-4. Effet nivelant du solvant

L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort dans l'eau. La constante d'acidité  $K_A$  associée au couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  est de 1. Ainsi le  $\text{p}K_A$  relatif au couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  est égal à 0.

De la même manière, l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  est la base la plus forte dans l'eau,  $K_A = 10^{-14}$ . Ainsi le  $\text{p}K_A$  relatif au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  est égal à 14. L'eau possède un effet nivelant, en effet dès lors qu'on introduit un acide fort, tel que  $\text{HCl}$  dans l'eau, il réagit totalement formant ainsi  $\text{H}_3\text{O}^+$ . (Il en va de même pour une base forte avec  $\text{HO}^-$ ). Ce sont les deux couples de l'eau qui conditionnent donc la mesure du pH, c'est pourquoi ce dernier est toujours compris entre 0 et 14 dans l'eau.

#### II-5. Diagramme de prédominance

Pour le couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ , on reprend l'expression du pH en fonction du  $\text{p}K_A$  et des concentrations des différentes espèces.

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

On considère qu'une espèce est prédominante si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces.

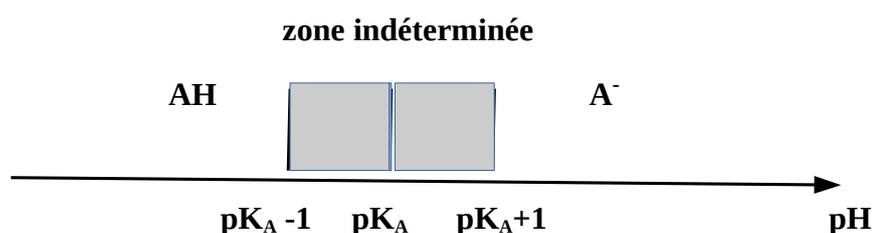
Si la base prédomine alors  $[\text{A}^-] > 10 [\text{AH}]$  soit  $[\text{A}^-]/[\text{AH}] > 10 \rightarrow \log([\text{A}^-]/[\text{AH}]) > 1$

d'où  $\text{pH} - \text{p}K_A > 1$  ou encore  $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$ .

Si l'acide prédomine alors  $[\text{AH}] > 10 [\text{A}^-]$  soit  $[\text{A}^-]/[\text{AH}] < 1/10 \rightarrow \log([\text{A}^-]/[\text{AH}]) < -1$

d'où  $\text{pH} - \text{p}K_A < -1$  ou encore  $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$ .

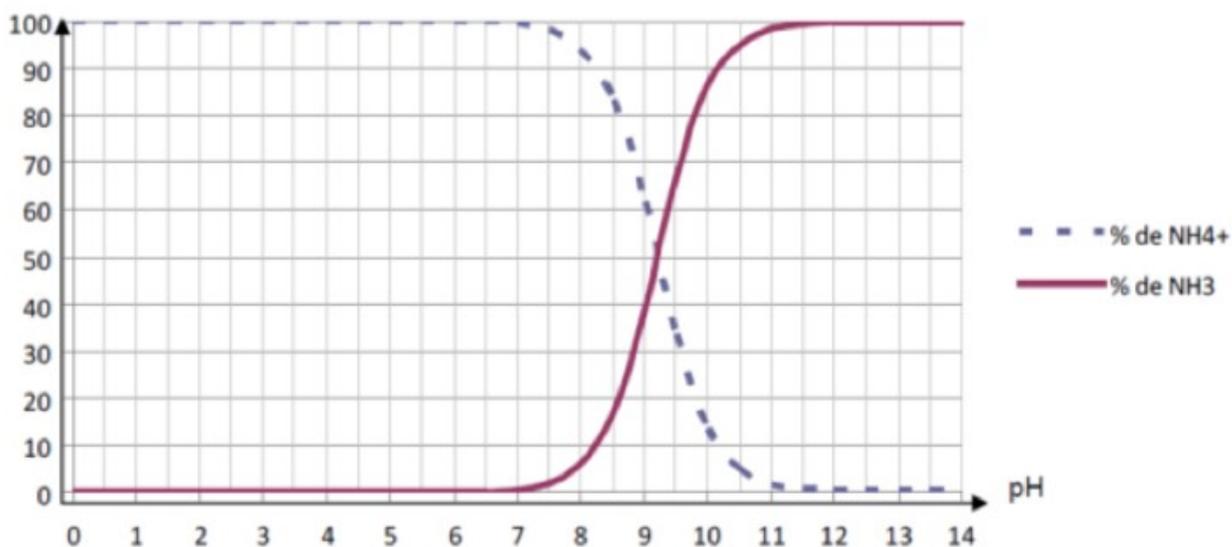
Si  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$  alors  $\text{pH} = \text{p}K_A$



Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique :

$\text{p}K_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$  ;  $\text{p}K_{A2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$  et  $\text{p}K_{A3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,1$ .

Pour représenter les résultats précédents plus précisément, on peut utiliser un diagramme de distribution, ici il représente le pourcentages des différentes formes du couple de l'ammoniac en fonction du pH.



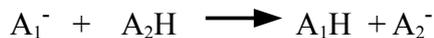
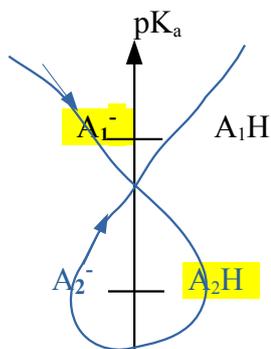
Déterminer le  $pK_A$  du couple  $NH_4^+ / NH_3$



### III PREVISION DU SENS D'UNE REACTION

Le transfert de proton  $H^+$  a lieu de l'acide le plus fort vers la base la plus forte.

On mélange la base  $A_1^-$  et l'acide  $A_2H$ . Sachant que  $pK_{A2} < pK_{A1}$  :

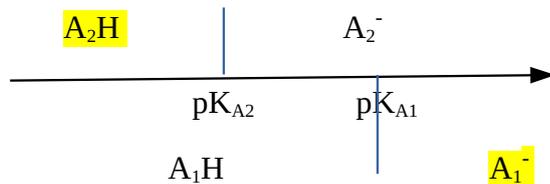


**attention** : on place les bases à gauche et les acide à droite de l'échelle puisque l'acide le plus fort a le  $pK_A$  le plus petit.

$A_2H$  acide le plus fort

$A_1^-$  base la plus forte

On peut aussi déterminer quelles espèces vont réagir en traçant sur le même diagramme de prédominance les domaines associés à chaque couple



Si les espèces ont des domaines de prédominance disjoints, elle réagissent entre elles.

**Cette méthode sera à adopter préférentiellement.**



Détermination de l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction en fonction de pK<sub>A1</sub> et pK<sub>A2</sub>.

$$K = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]}$$

$$K = \frac{[A_1H][A_2^-][H_3O^+]}{[A_1^-][A_2H][H_3O^+]}$$

$$K = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]} \times \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$$

$$K = K_{A2} / K_{A1}$$

$$K = 10^{-pK_{A2}} / 10^{-pK_{A1}} = 10^{pK_{A1} - pK_{A2}}$$

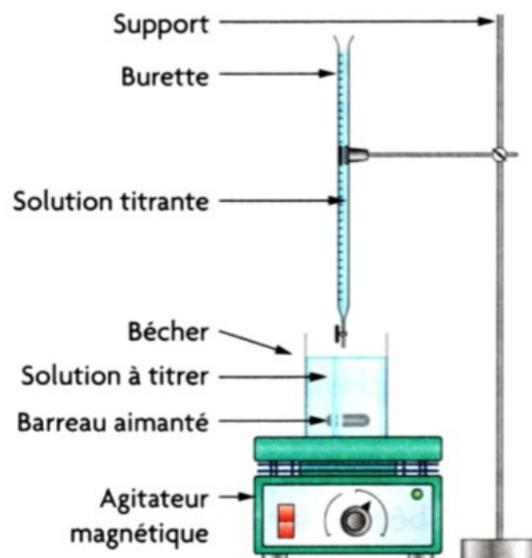
Etant donné que pK<sub>A1</sub> > pK<sub>A2</sub> on a K > 1. Le sens de formation (sens direct) des réactifs est bien favorisé.



Considérons un mélange d'ammoniac et d'acide acétique. Sachant que pK<sub>A1</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) = 4,8 et pK<sub>A2</sub>(CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) = 9,2, déterminer la constante d'équilibre K associée à la réaction.

## IV – LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Cette partie sera développée en travaux pratiques.



Quelques définitions :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts
- par dilution modérée (donc par ajout d'eau)

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution est égal au  $pK_A$  du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée. Une solution dont les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont égales est telle que  $[A] = [B]$  de sorte que dans l'expression  $pH = pK_A + \log ([B] / [A])$ ,  $\log ([B] / [A]) = \log 1 = 0$  et  $pH = pK_A$ .

Le sang est une solution tampon naturelle. Son pH est quasiment constant (pH du sang = 7,4).

Un indicateur coloré est un couple acide/base noté  $InH / In^-$ , dont la forme acide  $InH$  et la forme basique  $In^-$  ont des couleurs différentes en solution.

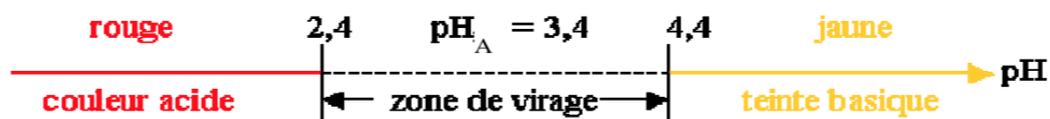
La couleur observée lorsqu'on met quelques gouttes d'indicateur coloré dans une solution dépend du pH de cette solution (on en met peu de façon à ne pas perturber le pH de la solution).

On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide  $InH$  : si  $pH < pK_{A-1}$

On admet de façon semblable que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique  $In^-$  : si  $pH > pK_{A+1}$

La solution prendra une couleur appelée teinte sensible (mélange des couleurs dues à la forme acide et basique) si  $[InH]$  et  $[In^-]$  sont du même ordre de grandeur, donc : si  $pK_{A-1} < pH < pK_{A+1}$ .

Diagramme de prédominance pour l'hélianthine :



La zone de virage est comprise entre  $pK_{A-1}$  et  $pK_{A+1}$  environ (soit entre 2,4 et 3,4)

# PLAN

## I DEFINITIONS

- I-1. Acides et bases de Brønsted
- I-2. Réactions acido-basiques
- I-3. L'eau : une espèce amphotère
- I-4. Le pH

## II- FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE

- II-1. Définitions
- II-2. Constante d'équilibre de dissociation de l'acide
- II-3. Autre définition du pH.
- II-4. Effet nivelant du solvant
- II-5. Diagramme de prédominance

## III PREVISION DU SENS D'UNE REACTION

## IV – LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

## L'ESSENTIEL SUR LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

**Réactions en solution aqueuse** : Les quatre **INCONTOURNABLES** pour résoudre n'importe quel exercice :

**PRELIMINAIRE** : écrire les réactions totales (acide fort, base forte, sels très solubles) avec leur tableau d'avanc<sup>mt</sup>

**EQUATION BILAN** : entre les espèces mises effectivement en solution (après réactions totales éventuelles)

**TABLEAU D'AVANCEMENT** : en tenant compte des quantités initiales et des coefficients stœchiométriques

**CONSTANTE DE LA REACTION** : si  $K > 10^4$  : réaction quantitative et avancement  $\xi \approx 1$

si  $K < 10^{-4}$  : réaction limitée ; avancement  $\xi$  quasi-nul

Un **acide** est une espèce chimique capable de **libérer un ou plusieurs protons  $H^+$**

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Une **base** est une espèce chimique capable de **capter un ou plusieurs protons  $H^+$**

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

• **Acide fort (AF) en solution aqueuse** :  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  réaction **totale**



$[HA] = 0$  dans l'état final pour un AF, on ne peut pas définir  $K_a$  pour un acide fort.

Exemples à connaître : acide chlorhydrique HCl, acide nitrique HNO<sub>3</sub>, acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

• **Base forte (BF) en solution aqueuse** :  $NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$  réaction **totale**



$[NaOH] = 0$  dans l'état final, on ne peut pas définir  $K_a$  pour une base forte.

NaOH : hydroxyde de sodium (soude dans le langage courant)

• **Acide faible** : acide dont la réaction sur l'eau n'est **pas totale**

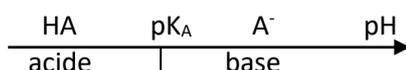
**Base faible** : base dont la réaction sur l'eau n'est **pas totale**

**Couple acide-base FAIBLE  $HA/A^-$**  :



constante d'acidité  $K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+].[base]}{[acide]}$

diagramme de prédominance



$pK_a = -\log(K_a)$  ou  $K_a = 10^{-pK_a}$

plus pK<sub>a</sub> est faible plus, plus l'acide HA est fort.

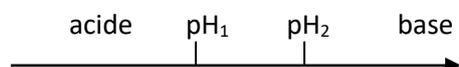
• **Auto-protolyse de l'eau** :  $2 H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  Produit ionique de l'eau  $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$

• **Indicateur coloré (IC)**: couple acide-base dont les formes acide et base ont des couleurs différentes ;

ce couple est caractérisé par une zone de virage

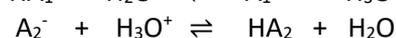
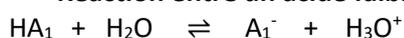
pH < pH<sub>1</sub> : la solution a la couleur de l'acide

pH > pH<sub>2</sub> : la solution a la couleur de la base

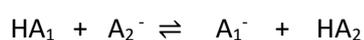
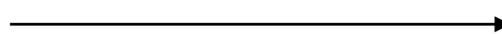


indicateur coloré	couleur de l'acide	couleur de la base	zone de virage
hélianthine	rouge	jaune	3,1 - 4,4
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	bleu	6,1 - 7,6
phénolphthaléine (φφ)	incoloré	rose	8,1 - 10,0

• **Réaction entre un acide faible et une base faible**



réaction quantitative



réaction limitée

la constante d'équilibre est  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

à démontrer sur chaque cas ...

