

Réactions Acide-Base

I. définition du pH

L'acidité d'une solution est mesurée par rapport à l'espèce ionique H_3O^+ , l'ion oxonium ou hydronium.

Le pH, compris entre 0 et 14, caractérise l'acidité ou la basicité de la solution. Si le $\text{pH} < 7$ alors la solution est acide et si le $\text{pH} > 7$ la solution est basique. Bien sûr si le $\text{pH} = 7$ la solution est neutre.

Définition :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Le pH est sans unité.

De la mesure du pH, on déduit la valeur de la concentration en ions oxonium :

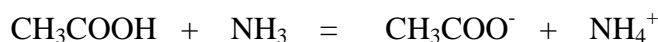
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

II. Acide et base au sens de Brønsted

1) Définitions : Un acide est une espèce chimique capable de céder un H^+ (appelé : proton) et une base est capable de capter un H^+ .



Ainsi il y a transfert de proton et on peut écrire la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac :



2) Couples acide-base : L'acide et sa base conjuguée forme une couple acide-base.

Exemples : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ L'acide éthanoïque et sa base conjuguée l'ion éthanoate

Ou $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ l'ammoniac et son acide conjugué l'ion ammonium

Remarque : on écrit toujours l'espèce acide à gauche et la base à droite.

3) Les couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Comme l'eau est une espèce chimique qui peut être soit acide soit basique, c'est un **ampholyte**.

III. Autoprotolyse de l'eau :

1) pH de l'eau pure.

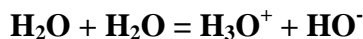
pH de l'eau pure à 25°C : 7,0 (valeur prise comme référence pour définir un milieu neutre)

Dans l'eau pure à 25°C , $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'eau pure ne contient donc pas que des molécules d'eau, mais aussi un peu d'ions oxonium.

2) Autoprotolyse de l'eau :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :



Cette réaction est très peu avancée ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ est très faible). On remarquera que: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ (voir tableau d'avancement). Dans l'eau pure, il y a donc autant d'ions hydroxyde que d'ions oxonium à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Produit ionique de l'eau :

Définition : Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

K_e s'exprime sans unité et les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} .

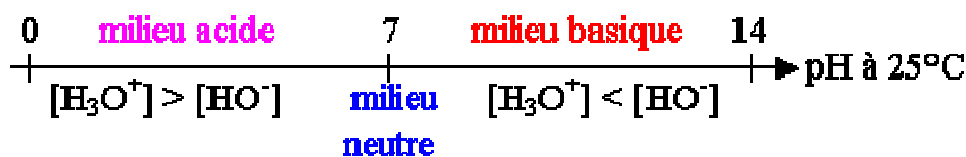
La constante d'équilibre est indépendante de l'état initial (de la concentration initiale) et ne dépend que de la température.

Pour toute solution aqueuse à 25°C , $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. (K_e croît lorsque la température augmente).

Cette relation valable pour l'eau pure : $K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ est vérifiée pour toutes autres solutions aqueuses.

On note $\boxed{\text{p}K_e = -\log K_e}$ $\text{p}K_e = 14$ à 25°C

Echelle de pH :



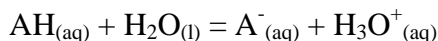
milieu	eau de mer	sang	salive	lait	eau Perrier	urine	bière	jus de tomate	jus d'orange	vin	us de citron	suc gastrique
pH	8,0	7,35	7,0	6,8	6,0	6,0	4,5	4,2	3,5	3,5	2,2	2,0

IV. Constante d'acidité K_A et $\text{p}K_A$:

1) Définition :

La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la **réaction d'un acide avec l'eau**.

équation :



constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}]_{\text{F}} \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{F}}}{[\text{AH}]_{\text{F}}}$$

$\text{p}K_A$ est défini par la relation:

$$\boxed{\text{p}K_A = -\log K_A \quad \text{ou} \quad K_A = 10^{-\text{p}K_A}}$$

2) Exemples : (valeurs à 25°C)

* Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :



$$K_A = [\text{CH}_3\text{-COO}^{-}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} / [\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}} \quad \text{p}K_A = 4,80 \quad \text{et} \quad K_A = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

* Couple ion ammonium / ammoniac :



$$K_A = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} / [\text{NH}_4^{+}]_{\text{éq}} \quad \text{p}K_A = 9,20 \quad \text{et} \quad K_A = 6,30 \cdot 10^{-10}$$

Couples de l'eau :

- 1^{er} couple : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ l'eau est la base du couple : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ transfert d'un proton H^+

$$K_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad pK_{A1} = 0 \quad \text{et} \quad K_{A1} = 1$$

L'eau se comporte comme une base et comme un acide, c'est un ampholyte (ou amphotère).

- 2nd couple : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ l'eau est l'acide du couple : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ autoprotolyse de l'eau

$$K_{A2} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \quad pK_{A2} = pK_e = 14 \quad \text{et} \quad K_{A2} = K_e = 1,0.10^{-14}$$

V. Comparaison du comportement des acides en solution aqueuse :

1) Forces relatives de deux acides :

Un acide faible $A_1\text{H}$ est plus fort qu'un autre acide faible $A_2\text{H}$, si à concentrations égales, l'avancement final x_F de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de l'acide $A_2\text{H}$ avec l'eau.

$$\text{Soit } x_{F1} > x_{F2} \quad \text{avec} \quad x_{F1} \text{ et } x_{F2} < x_{\text{max}}$$

Un acide est fort si l'avancement final de sa réaction avec l'eau est égal à l'avancement maximal :

$$x_F = x_{\text{max}}$$

2) Comparaison des constantes d'acidité K_A :

Tableau d'évolution de la réaction de l'acide avec l'eau :

Equation chimique		AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
Etat du système		Quantité de matière en mol						
Etat initial	0	n(AH) ₀		excès		n(A ⁻) ₀ =0		n(H ₃ O ⁺) ₀ = 0
En cours	x	n(AH) = n(AH) ₀ - x		excès		n(A ⁻)=x		n(H ₃ O ⁺) = x
Etat final	X _F	n(AH) _F = n(AH) ₀ - x _F		excès		n(A ⁻) _F =x _F		n(H ₃ O ⁺) _F = x _F

Si la réaction est totale : $n(\text{AH})_F = 0 \quad n(\text{AH})_0 - x_{\text{max}} = 0 \quad x_{\text{max}} = n(\text{AH})_0$

Si la réaction est limitée : $x_F < x_{\text{max}} \quad \text{et} \quad n(\text{AH})_F = n(\text{AH})_0 - x_F \neq 0$

Pour les calculs :

Si on note C_0 la concentration initiale de l'acide ($[\text{AH}]_0 = C_0$) et V son volume alors $n(\text{AH})_0 = C_0.V$ et si la réaction est totale $x_{\text{max}} = C_0.V$.

Pour x_F , on remarque $n(\text{H}_3\text{O}^+)_F = x_F$, or si on a le pH on a $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$ et $x_F = [\text{H}_3\text{O}^+]_F.V$

Exercices d'application : 10 et 11 p 340.

VI. Comparaison des bases en solution aqueuse :

1) Forces relatives de deux bases :

Une base faible B_1 est plus forte qu'une autre base faible B_2 , si, à concentrations égales, l'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de la base B_2 avec l'eau.

$$\text{Soit } x_{F1} > x_{F2} \quad \text{avec} \quad x_{F1} \text{ et } x_{F2} < x_{\text{max}}$$

La base la plus forte est celle qui capte le plus de protons, la solution a donc un pH le plus élevé.

Une base est forte si l'avancement final de sa réaction avec l'eau est égal à l'avancement maximal :

$$x_F = x_{\text{max}}$$

2) Comparaison des constantes de réaction K:

Tableau d'évolution :

Equation chimique		B + H ₂ O = BH ⁺ + HO ⁻			
Etat du système		Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	n(B) ₀	excès	n(BH ⁺) ₀ = 0	n(HO ⁻) ₀ = 0
En cours	x	n(B) = n(B) ₀ - x	excès	n(BH ⁺) = x	n(HO ⁻) = x
Etat final	X _F	n(B) _F = n(B) ₀ - x _F	excès	n(BH ⁺) _F = x _F	n(HO ⁻) _F = x _F

Si la réaction est totale : n(B)_F = 0 n(B)₀ - x_{max} = 0 x_{max} = n(B)₀

Si la réaction est limitée : x_F < x_{max} et n(B)_F = n(B)₀ - x_F ≠ 0

Pour les calculs :

Si on note C₀ la concentration initiale de la base ([B]₀ = C₀) et V son volume alors n(B)₀ = C₀.V et si la réaction est totale x_{max} = C₀.V.

Attention cette fois x_F = n(HO⁻)_F, il faut d'abord déduire du pH la concentration [H₃O⁺] puis utiliser K_e pour en déduire celle de [HO⁻].

Exercice d'application : 26 p 343.

Remarque : Plus un acide faible est fort, plus sa base conjuguée est faible et inversement.

VII. Diagrammes de prédominance et de distribution des espèces acido-basiques :

Définition : Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si : [A] > [B]

Pour déterminer les domaines de prédominance en fonction du pH, on cherche la relation donnant le pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base B :

$$K_A = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A]} \quad \text{mais aussi}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

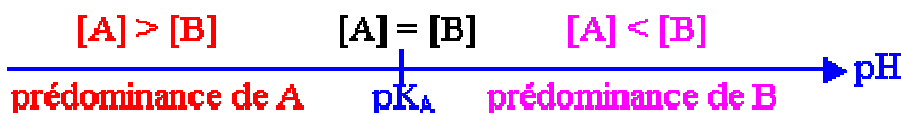
Il y a trois situations possibles :

A prédomine par rapport à B : [A] > [B] [B] / [A] < 1 log([B]/[A]) < 0 quand pH < pK_A

B prédomine par rapport à A : [A] < [B] [B] / [A] > 1 log([B]/[A]) > 0 quand pH > pK_A

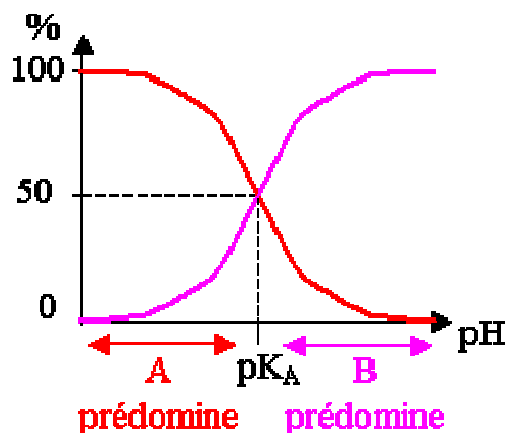
A et B à concentrations égales : [A] = [B] [B] / [A] = 1 log([B]/[A]) = 0 quand pH = pK_A

1) Diagramme de prédominance :



2) Distribution des espèces acido-basiques :

Des logiciels de simulation tracent les courbes représentant les pourcentages des espèces acide A et basique B d'un couple dans une solution en fonction du pH de cette solution.



3) Cas des indicateurs colorés :

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 :

$$\text{si } \text{pH} < \text{pK}_A - 1$$

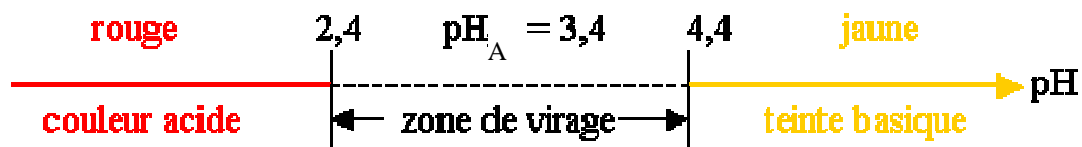
On admet de façon semblable que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique In^- :

$$\text{si } \text{pH} > \text{pK}_A + 1$$

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

$$\text{si } \text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1.$$

Diagramme de prédominance pour l'hélianthine :



La zone de virage est comprise entre $\text{pK}_A - 1$ et $\text{pK}_A + 1$ environ (soit entre 2,4 et 3,4)

4) Solutions tampons

Une solution dont les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont égales est telle que $[\text{A}] = [\text{B}]$ de sorte que dans l'expression $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$, $\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \log 1 = 0$, ainsi

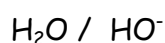
$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_A}$$

Propriété : Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on la dilue ou par ajout de petites quantités d'acide fort ou de base forte.

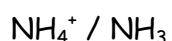
VIII. Force des acides et des bases :

D'abord les couples sont classés sur une échelle de pK_A , un acide est d'autant plus fort que le pK_A du couple dont il fait parti est proche de 0 et une base est d'autant plus forte que le pK_A du couple dont elle fait partie est proche de 14.

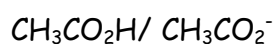
Echelle des pK_A :



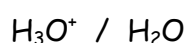
$$\text{pK}_a = 14,0$$



$$\text{pK}_a = 9,2$$



$$\text{pK}_a = 4,8$$



$$\text{pK}_a = 0$$

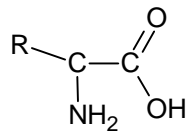
Ainsi l'acide éthanoïque est un acide faible mais plus fort que l'ion ammonium et l'ammoniac est une base faible mais plus forte que l'ion éthanoate.

Comment distinguer rapidement si un acide ou une base est fort(e) en connaissant sa concentration initiale C_a ou C_b :

pour un acide fort : $\text{pH} = -\log C_a$
pour une base forte : $\text{pH} = 14 + \log C_b$

IX. Les acides aminés

Les acides aminés sont des composants essentiels de l'organisme puisqu'ils entrent dans la composition des protéines. Leur formule générale est de la forme:

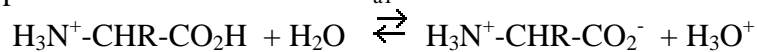


Le groupement R est soit un H soit un alkyle.

Ils comportent donc une fonction carboxyle, donc un acide et une fonction amine, donc une base.

Au niveau acido-basique les acides aminés sont en général le siège de deux équilibres acido-basiques fondamentaux.

Le premier est caractérisé par une constante d'acidité K_{a1} :



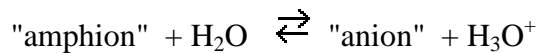
Remarque :



Le second est caractérisé par une constante d'acidité K_{a2} :



Remarque :



Avec $\text{pK}_{A1} < \text{pK}_{A2}$

Ex : 19 p 342