

CHAPITRE 5 : LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

I. Le pH (potentiel hydrogène avec p en minuscule et H en majuscule)

1. Définition

Le pH est une grandeur sans unité qui quantifie l'acidité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ \Leftrightarrow $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ désigne la concentration en ions oxonium, exprimée en mol.L^{-1} . Et « log » désigne la fonction logarithme décimal.

2. Mesure du pH

Le pH d'une solution aqueuse est mesuré avec un pH-mètre (le papier pH donne une valeur approchée). Il va mesurer une tension proportionnelle à la quantité d'ions oxonium en solution. Pour indiquer une valeur fiable du pH d'une solution, un pH-mètre doit être préalablement étalonné avec des solutions étalons de pH stable (Solutions tampon pH=7 et 4 ou 10 selon l'acidité). L'utilisation de 2 solutions étalons permet de calibrer la tension mesurée sur la valeur du pH.

L'incertitude sur la mesure du pH est de l'ordre de 0,05 unité, ce qui correspond à une incertitude relative sur la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ relativement importante (de l'ordre de 10 %).

Exemple : pour pH = 3,18 à l'affichage, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (6,6 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

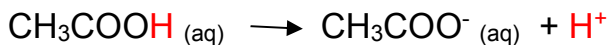
II. La théorie des acides et des bases de Bronsted

1. Définitions

En 1923, les chimistes britannique T.Lowry (1874-1936) et danois J. Brønsted (1879-1947) ont observé que certaines transformations chimiques pouvaient être modélisées par des transferts de protons H^+ entre les espèces impliquées. Dans la théorie qu'ils proposent,

- **un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ .**

Exemple : comme son nom l'indique, l'acide éthanoïque est un acide, il donne un H^+ :



Cette équation faisant apparaître un proton est appelée **demi-équation acido-basique**.

- **une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+** (exemple : l'ion éthanoate CH_3COO^-).

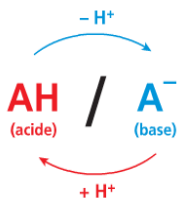
Ces deux notions sont indissociables, à tel point qu'à tout acide est associée sa base conjuguée (les 2 sont toujours présents !!) et réciproquement, après gain/perte de proton.

Si l'on note AH l'acide et A^- sa base conjuguée, le transfert protonique s'écrit



Remarque : Il ne faut pas confondre un acide et une solution acide : si la molécule CH_3COOH est un acide, une solution dans laquelle on a introduit CH_3COOH peut être acide ou basique selon la quantité introduite et/ou la nature des autres espèces présentes en solution.

Il peut également exister des diacide ou triacide (qui cèdent plusieurs H^+).



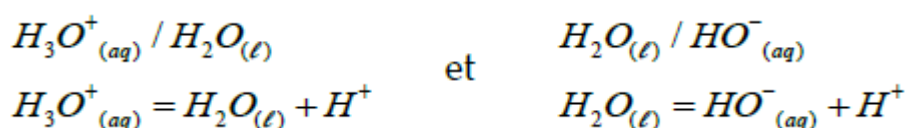
2. Couple acide/base

Pour l'acide éthanoïque, la demi-équation acido-basique (ou *protonique*) traduit la possibilité de passer de l'acide éthanoïque à l'ion éthanoate et réciproquement.

L'acide $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et la base $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ qui lui est conjuguée forment alors un **couple acide/base** noté conventionnellement $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$: ou l'acide est indiqué en première place. L'acide AH et la base A^- d'un même couple sont dits conjugués l'un de l'autre.

3. Couples de l'eau

L'eau appartient à deux couples acido-basiques :

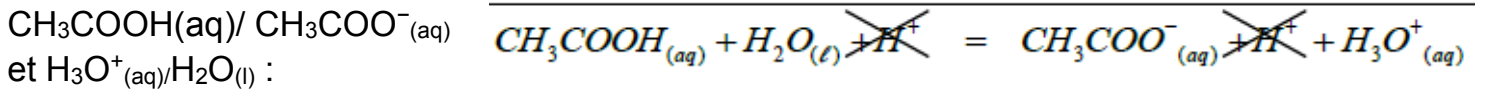


L'eau est donc la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ mais aussi l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}^-_{(aq)}$: on dit que l'eau est un **ampholyte** ou encore que c'est une espèce **amphotère**.

4. Réactions acido-basiques

Le formalisme acido-basique de Brønsted permet de modéliser certaines transformations chimiques au moyen d'un transfert de proton(s). L'équation qui schématise la transformation implique toujours un acide et une base de deux couples acido-basiques.

Ainsi, la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau met en jeu les couples:



Attention : que le proton échangé H^+ est purement formel et n'existe pas seul en solution : dans l'équation de réaction, contrairement aux demi-équations, il n'apparaît pas.



III. La notion d'équilibre chimique

1. Etude expérimentale

Prenons l'exemple d'une solution S_1 d'acide éthanoïque, de concentration en soluté apporté $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$. Son pH est 3,4.

équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	
état du système	avancement	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$		$n(\text{H}_2\text{O})$		$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$		$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	
état initial	$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$		<i>solvant</i>		0		0	
état intermédiaire	x	$C_1 \cdot V_1 - x$			x		x		x
état final	$x = x_f$	$C_1 \cdot V_1 - x_f$			x_f		x_f		x_f

$$x_{\max} = C_1 \cdot V_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_1 = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1$$

$$\text{A.N. : } x_f = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

On constate que $x_f < x_{\max}$

La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est instantanée mais n'est pas totale puisque :

- le réactif limitant n'a pas totalement réagi
- les réactifs et les produits coexistent, à l'état final, dans le milieu réactionnel

2. Interprétation

L'ajout d'acide éthanoïque \Rightarrow diminution du pH (car $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente_ sens direct) et l'ajout de base (éthanoate de sodium) \Rightarrow augmentation du pH (car $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue).

Donc la réaction est équilibrée (l'acide n'est pas totalement dissocié dans l'eau)

3. Constante de réaction

A toute réaction du type : $a \text{A}_{(aq)} + b \text{B}_{(aq)} = c \text{C}_{(aq)} + d \text{D}_{(aq)}$

on associe une grandeur conventionnellement adimensionnée appelée **quotient de réaction** notée Q_r définie par :

$$Q_r = \frac{[\text{C}_{(aq)}]^c \times [\text{D}_{(aq)}]^d}{[\text{A}_{(aq)}]^a \times [\text{B}_{(aq)}]^b}$$

Si l'un des réactifs est le **solvant**, ou s'il est à l'**état gazeux**, on remplace la concentration par 1.

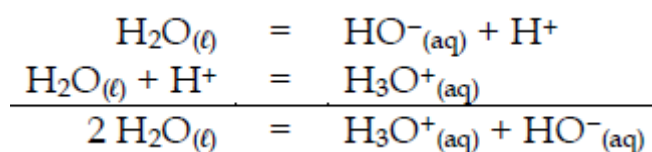
Remarques : Les systèmes décrits par l'équation évoluent spontanément vers un état d'équilibre caractérisé par la valeur du quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}}$, qui est une constante ne dépendant que de la température appelée constante de réaction K .

Plus cette constante est élevée et plus « **les produits l'emportent sur les réactifs** » : l'équilibre est donc fortement déplacé dans le sens de formation de ces produits, ce qui peut être la signature d'une réaction totale. Une constante K supérieure à $10^4 \Rightarrow$ une réaction totale.

IV. Constante d'acidité

1. Produit ionique de l'eau

Le caractère amphotère de l'eau permet d'envisager une réaction appelée **autoprotolyse de l'eau** :



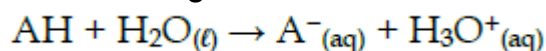
Cette équation montre que, quelle que soit la solution aqueuse considérée, les deux ions H_3O^+ et HO^- sont toujours simultanément présents.

A température donnée, le produit de leurs concentrations (exprimées en mol.L^{-1}) est une constante appelée **produit ionique de l'eau** et noté **Ke**. Ce produit est la constante de réaction K de la réaction précédente.

Une grandeur plus commode (car sans puissance de dix) est le pKe, défini par **pKe = -log Ke**. A 25°C, $\text{Ke} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ou $\text{pKe} = 14$ (la valeur n'est pas à connaître).

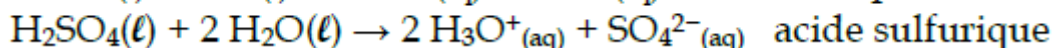
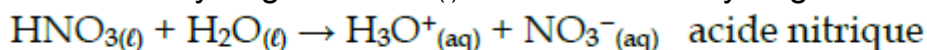
2. Des acides (bases) fort(e)s, des acides (bases) faibles

Certains acides, appelés acides forts, réagissent violemment avec l'eau selon l'équation :



L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau : il passe sous forme d'ions $\text{A}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

C'est le cas du nitrate d'hydrogène $\text{HNO}_3(\ell)$ ou du sulfate d'hydrogène $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$



Certaines bases, appelées bases fortes, libèrent des ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ par dissolution dans l'eau ou par réaction totale avec l'eau. Ces bases n'existent donc pas en présence d'eau.

C'est le cas de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}(\text{s})$ ou du méthanoate de sodium $\text{NaOCH}_3(\text{s})$.

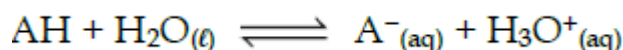
Remarques : réaction entre **un acide fort et une base forte** : **réaction totale**. Si l'un des deux est en excès, la quantité restante réagit alors totalement avec l'eau.

La réaction entre l'acide et la base est particulièrement **exothermique** : il faut veiller à la réaliser avec des solutions diluées, ou au goutte-à-goutte.

« **Jamais d'eau sur l'acide, toujours l'acide dans l'eau** »

3. Acide faible : constante d'acidité

Certains acides réagissent partiellement avec l'eau suivant l'équation :



A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes, en particulier AH et A^- . Cette réaction partielle ou limitée conduit à un état d'équilibre.

Ces acides sont appelés acides faibles, et leurs bases conjuguées sont des bases faibles.

A cette équation est associée une grandeur sans unité appelée **constante d'acidité du couple AH/A⁻** définie par :

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

Comme toutes les constantes d'équilibre, K_a n'a pas d'unité.

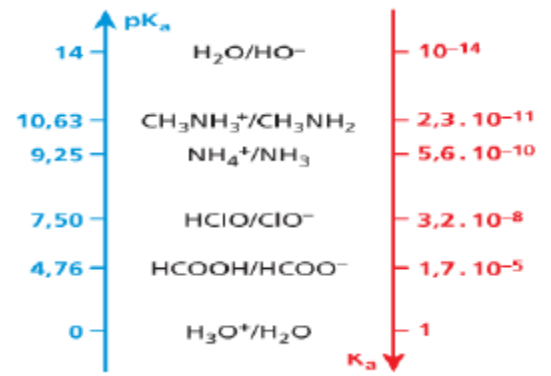
Remarque : Les acides carboxyliques (comme l'acide éthanoïque) sont des acides faibles.

acide faible	base faible	pK _a
CH_3COOH <i>acide éthanoïque</i>	CH_3COO^- <i>ion éthanoate</i>	4,76
NH_4^+ <i>ion ammonium</i>	NH_3 <i>ammoniac</i>	9,25

4. Echelle de pKa

Les pKa permettent de comparer l'avancement final de la réaction de différents acides faibles avec l'eau. Plus la valeur de Ka est grande, plus celle de pKa est petite (**pKa = -log Ka**). Le pH de la solution est plus petit et l'avancement de la réaction est plus grand.

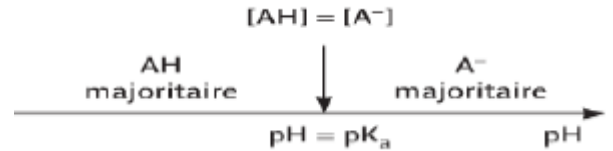
En solution aqueuse, le plus petit pKa est celui de l'acide H₃O⁺ (ion oxonium) : sa valeur est 0.



5. Domaine de prédominance

Quand le pH est égal au pKa d'un couple, les concentrations de la forme acide et de la forme basique de ce couple sont égales.

Pour pH < pKa, la forme acide prédomine et pour pH > pKa, la forme basique prédomine.



Remarque : Pour savoir quelle espèce prédomine en solution, on compare le pH au pKa du couple. Ainsi, dans une solution d'acide acétique et d'ions éthanoate au pH = 5,0 est acide, certes... mais c'est la forme basique qui prédomine !

6. Solution tampon : contrôle du pH

Une solution tampon est une solution dont la composition est telle que son pH varie très peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, une petite quantité de base ou lorsqu'on la dilue (modérément).

Ainsi, le sang est une solution tamponnée : ce pouvoir tampon est assuré par le couple H₂CO₃/HCO₃⁻ (ou CO₂, H₂O/HCO₃⁻). Le sang conserve alors un pH voisin de 7,4 quelles que soient les substances apportées par notre alimentation.

Lorsqu'on mélange un acide et sa base conjuguée en quantités égales, on obtient une solution tampon dont le pH est égal au pKa du couple considéré.

7. Formalisme : flèche simple, flèche double ou égal ?

- Le signe = est utilisé pour indiquer qu'on ne présume pas, lorsque les espèces chimiques du système sont présentes, du sens de la transformation : il indique seulement le bilan de matière et de charge.
- Le signe flèche simple est réservé à l'écriture d'une équation que l'on considère orientée, de la gauche (réactifs) vers la droite (produits) – on évite l'écriture avec une flèche ←.
- Le signe flèche double \rightleftharpoons est utilisé pour insister sur l'équilibre chimique modélisé.