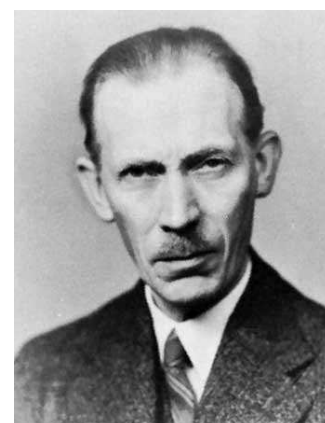


Acides et bases - réactions acide-base



Joannes Nicolaus Brønsted est un chimiste danois né le 22 février 1879 à Varde et mort le 17 décembre 1947 à Copenhague. Il est connu pour ses travaux sur la réaction chimique, et la formulation en 1923 de la théorie de Brønsted-Lowry des acides qui étend la théorie d'Arrhenius. Celle-ci définit les acides comme substances qui ont tendance à donner un proton et les bases comme substances qui ont tendance à accepter un proton.

PLAN DU CHAPITRE

I	Acides et bases	3
I.1	Couple acide-base	3
	a - Définition	3
	b - Cas particulier de l'eau : caractère amphotère - produit ionique de l'eau K_e	3
I.2	pH d'une solution aqueuse	4
I.3	Loi d'action de masse : la constante d'acidité K_a	5

II	Diagramme de prédominance des espèces - espèces majoritaires - courbe de distribution	6
II.1	Cas d'un monoacide (ou d'une monobase)	6
II.2	Cas des polyacides (ou polybases)	7
II.3	Courbe de distribution	7
III	Réaction acide-base	8
III.1	Définition et écriture	8
III.2	Constante thermodynamique de réaction - utilisation du diagramme de prédominance	9
III.3	Force des acides et des bases - nivellement par le solvant	10
III.4	Exemple de calcul de pH d'une solution d'acide faible : méthode de la réaction prépondérante	11
IV	Les indicateurs colorés	12
IV.1	Couple acide-base associé - diagramme de prédominance	12
IV.2	Utilité dans les dosages acide-base	13

I Acides et bases

I.1 Couple acide-base

a - Définition

On considère la réaction suivante : $AH \xrightleftharpoons[\text{sens 2}]{\text{sens 1}} H_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$

Définition I-1: ACIDE ET BASE

Selon la définition de Brönsted, on appelle acide une espèce donneur de H^+ , donc AH ci-dessus, dont la réaction de dissociation (sens 1) libère également l'espèce A^- appelé base conjuguée de l'acide AH .

On appelle base une espèce accepteur de H^+ , donc A^- ci-dessus, dont la réaction (sens 2) donne l'acide conjugué AH .

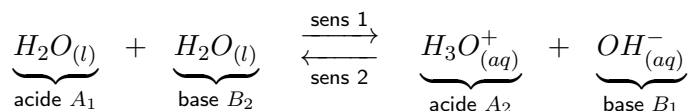
L'ensemble AH/A^- est appelé couple acide-base.

Exemples :

- acide éthanoïque/ion éthanoate : CH_3COOH/CH_3COO^-
- acide nitrique/ion nitrate : HNO_3/NO_3^-
- Dioxyde de carbone en solution aqueuse/ ion hydrogénocarbonate : $CO_{2(aq)}, H_2O/HCO_3^-$
- Ion hydrogénocarbonate/ion carbonate : HCO_3^-/CO_3^{2-}

b - Cas particulier de l'eau : caractère amphotère - produit ionique de l'eau K_e

Un expérience de conductimétrie élémentaire montre que l'eau pure possède une conductivité non négligeable, témoignant de la présence d'espèces ioniques. La réaction responsable de leur présence est appelée **autoprotolyse** de l'eau, qui est en fait une réaction acide-base :



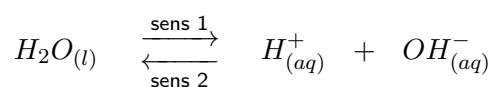
L'eau joue donc ici à la fois le rôle d'acide et celui de base et intervient dans deux couples acide/base A_1/B_1 et A_2/B_2 .

Définition I-2: L'EAU ESPÈCE AMPHOTÈRE

L'eau qui peut se comporter à la fois comme un acide et une base est dite espèce **amphotère**. Les deux couples acide/base correspondant sont :

$$\left[\begin{array}{l} A_1/B_1 : H_2O/OH^- \\ A_2/B_2 : H_3O^+/H_2O \end{array} \right]$$

Par abus de langage, on abandonne souvent la notation des ions hydronium H_3O^+ au profit des ions H^+ (un simple proton !) qui n'existe pas formellement ; la réaction d'autoprotolyse de l'eau simplifiée devient alors :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction est appelée produit ionique de l'eau :

Définition I-3: PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

$$K_e = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = \frac{\frac{[H_3O^+]}{C^0} \times \frac{[OH^-]}{C^0}}{1} \quad C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [H_3O^+] \times [OH^-] = [H^+] \times [OH^-]$$

On définit aussi le pK_e avec : $pK_e = -\log K_e$

VALEUR : comme toutes les constantes thermodynamiques, K_e dépend de la température ; on a par exemple $K_e(298 \text{ K}) = 10^{-14}$ soit $pK_e(T = 298 \text{ K}) = 14$.

Exercice de cours: (I.1) - n° 1. Concentrations ioniques dans l'eau pure à 25°C.

Déterminer la concentration des ions présents dans l'eau pure.

RÉPONSE :

I.2 pH d'une solution aqueuse

La définition du pH ou **potentiel hydrogène** fut proposée par Sørensen en 1909 avec :

Définition I-4: POTENTIEL HYDROGÈNE pH

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+}$$

Dans le cas d'une solution assez diluée (ce sera toujours le cas pour nous), l'activité des ions $a_{H_3O^+}$ peut être assimilée au rapport $\frac{[H_3O^+]}{C^0}$ ce qui donne :

$$pH_{\text{solut.dil.}} = -\log_{10} \frac{[H_3O^+]}{C^0} \quad C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}[H^+]$$

Réciproquement, la connaissance du pH permet de calculer la concentration des ions H_3O^+ ou H^+ avec :

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

Remarque I-1: POTENTIEL HYDROXYDE pOH

Par suite, et parce que le produit ionique de l'eau K_e reste vérifié en toute circonstance, la concentration en ion OH^- est donnée par :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]} = 10^{(pH-14)} \quad \text{à } 298K$$

On définit alors, de manière analogue au pH, le potentiel hydroxyde avec :

$$pOH_{\text{solut. dil.}} = -\log_{10} \frac{[OH^-]}{C^0} \stackrel{C^0=1 \text{ mol.L}^{-1}}{=} -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10} \frac{[K_e]}{[H^+]} = pK_e - pH$$

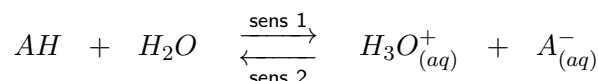
CONSÉQUENCE DE CETTE DÉFINITION : en fonction des valeurs de son pH , on peut définir le caractère de la solution obtenue :

Propriété I-1: CARACTÉRISATION ACIDO-BASIQUE D'UNE SOLUTION À 25°C

- si $pH = 7$: la solution aqueuse est dite neutre car $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- si $0 < pH < 7$: la solution aqueuse est dite acide avec H^+ majoritaire : $[H^+] > [OH^-]$
- si $7 < pH < 14$: la solution aqueuse est dite basique (ou alcaline) avec OH^- majoritaire : $[H^+] < [OH^-]$

I.3 Loi d'action de masse : la constante d'acidité K_a

Lors de la mise en solution d'une espèce acide ou base, celle-ci réagit avec le solvant eau pour libérer ou capter un proton suivant sa nature. Lorsqu'il s'agit d'un acide, la réaction de mise en solution est de la forme :



On peut alors définir la constante thermodynamique de cette réaction :

Définition I-5: CONSTANCE D'ACIDITÉ K_a

La constante thermodynamique associée à la mise en solution aqueuse d'un acide non totalement dissocié (acide faible) est :

$$K_a = \frac{\frac{[A^-]}{C^0} \times \frac{[H_3O^+]}{C^0}}{\frac{[AH]}{C^0}} \stackrel{C^0=1 \text{ mol.L}^{-1}}{=} \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

On définit également le pK_a avec :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

NB : plus la valeur du K_a est forte (et le pK_a faible) et plus l'espèce acide AH se dissociera lors de sa mise en solution, libérant H_3O^+ et A^- ; on dira que l'acide AH est d'autant plus fort et sa base A^- plus faible que K_a est élevé, et inversement.

II Diagramme de prédominance des espèces - espèces majoritaires - courbe de distribution

II.1 Cas d'un monoacide (ou d'une monobase)

Soit un acide AH ; à partir de sa constante d'acidité $K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$ on dégage facilement la relation essentielle suivante :

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

A partir de cette relation, il est assez facile de construire un diagramme dit de **prédominance des espèces** avec :

- si $pH < pK_a$ alors $[AH] > [A^-] \Rightarrow$ **la forme acide du couple est prédominante.**
- si $pH > pK_a$ alors $[AH] < [A^-] \Rightarrow$ **la forme basique du couple est prédominante.**
- si $pH = pK_a$ alors $[AH] = [A^-] \Rightarrow$ **les deux formes acide et base sont en concentration égale.**

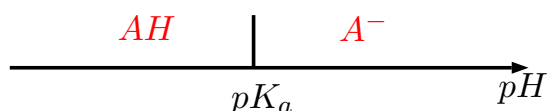
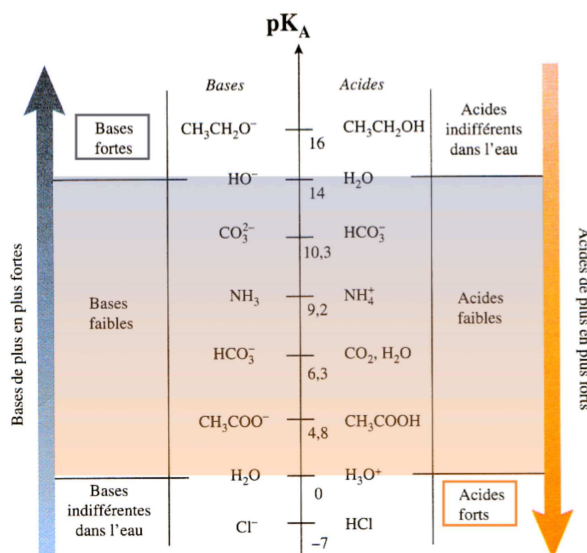


FIGURE II.1 – Diagramme de prédominance des espèces du couple AH/A^-

IMPORTANT :

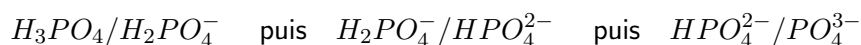
Propriété II-1: FORCE DES ACIDES/BASES

Compte tenu de la définition du K_a , le diagramme de prédominance permet de comparer la force des acides (respectivement des bases)

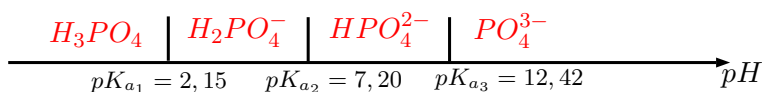

 FIGURE II.2 – Echelle des pK_a de différents couples : comparaison de la force des acides/bases

II.2 Cas des polyacides (ou polybases)

On appelle polyacide une espèce susceptible de libérer plusieurs ions H^+ . Pour cette espèce, il existe alors autant de couples acide/base qu'il y a de protons libérables. On peut citer l'acide phosphorique H_3PO_4 qui est un triacide ; ses couples acide-base sont :



Le diagramme de prédominance est :



II.3 Courbe de distribution

Reprenons le cas d'un monoacide AH/A^- . Le diagramme de prédominance, même s'il informe de manière efficace sur l'état de dissociation, n'indique que l'espèce majoritaire en solution dans une situation de coexistence des deux espèces AH et A^- .

Pour compléter cela, on peut tracer la **courbe de distribution** des espèces qui indique le pourcentage de chaque espèce en solution en fonction du pH , soit ici $x_{AH} = fct(pH)$ et $x_{A^-} = fct(pH)$. On donne ici à titre d'exemple le principe de calcul pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- :

Exercice de cours: (II.3) - n° 2. A partir de l'expression de la constante d'acidité K_a et de la conservation de la matière, déterminer les proportions en acide et en base de la solution.

RÉPONSE :

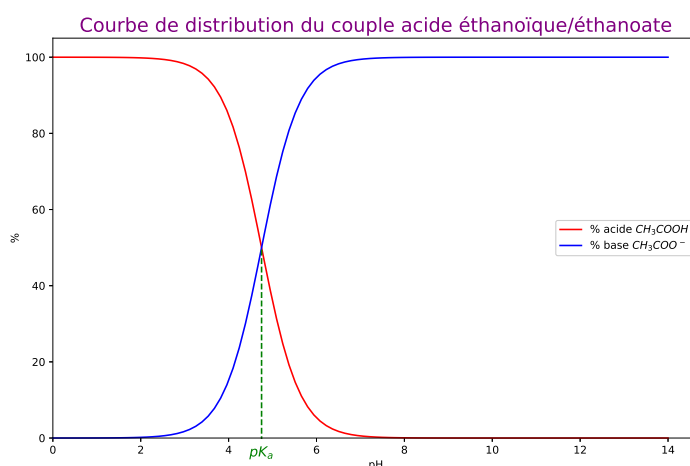
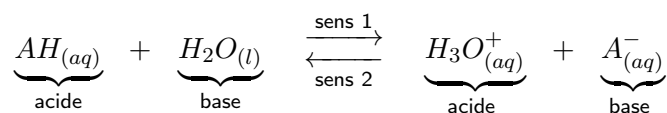


FIGURE II.3 – Courbe de distribution des espèces

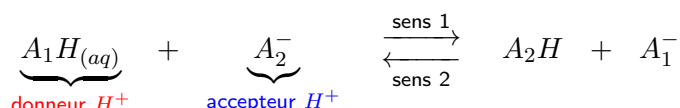
III Réaction acide-base

III.1 Définition et écriture

La réaction acide-base est la transformation qui se produit, sous certaines conditions (cf plus bas), lorsque l'on met en présence deux espèces acido-basiques ; par exemple, la réaction de mise en solution dans l'eau d'un acide AH examinée en I.3 est une réaction acide-base puisqu' H_2O peut jouer le rôle d'une base dans son couple H_3O^+/H_2O :



Plus généralement, si l'on considère les deux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , une réaction acide-base est un simple échange de proton H^+ entre un donneur de proton : l'acide d'un des couples A_1H , et un récepteur de proton : la base de l'autre couple A_2^- ;

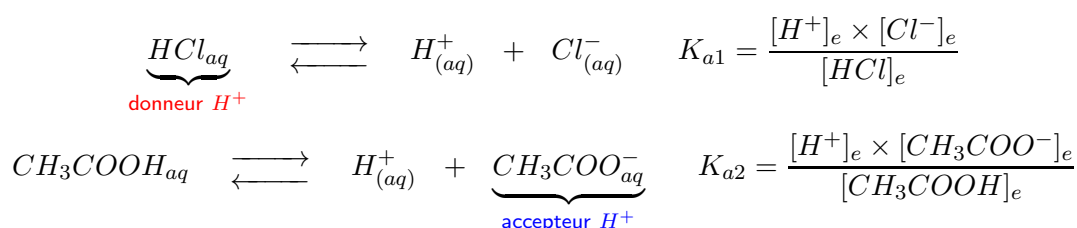


NB : la faisabilité thermodynamique de cette réaction sera discutée par le calcul de la valeur de la constante thermodynamique.

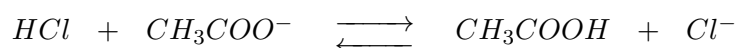
III.2 Constante thermodynamique de réaction - utilisation du diagramme de prédominance

Comme toute réaction chimique, une réaction acide-base est caractérisée par une **constante thermodynamique** $K(T)$.

Supposons la réaction de l'acide chlorhydrique HCl , acide du couple HCl/Cl^- avec l'éthanoate de sodium CH_3COONa qui donne en solution (dissociation totale) l'ion éthanoate CH_3COO^- et l'ion sodium Na^+ ; les réactions associées à la définition du K_a pour chacun de ces couples sont :



L'équation de la réaction entre HCl et CH_3COO^- est :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K(T) = \frac{[CH_3COOH]_e \times [Cl^-]_e}{[CH_3COO^-]_e \times [HCl]_e} = \frac{[CH_3COOH]_e}{[CH_3COO^-]_e \times [H^+]_e} \times \frac{[Cl^-]_e \times [H^+]_e}{[HCl]_e}$$

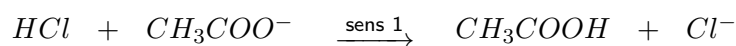
expression dans laquelle on identifie les constantes d'acidité des deux couples avec :

$$K(T) = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

A.N. : On trouve dans les tables thermodynamiques à 25°C : $pK_{a1} = -6,3$ ($K_{a1} \simeq 2.10^6$) et $pK_{a2} = 4,75$ ($K_{a2} = 1.8.10^{-5}$)
d'où :

$$K(T) \simeq 10^{11} \gg 10^4$$

On constate donc que la réaction est totale **en sens 1** :



Si l'on reporte les espèces des deux couples impliqués dans un diagramme de prédominance, on obtient :

LECTURE DU DIAGRAMME :

on tire du diagramme les observations suivantes :

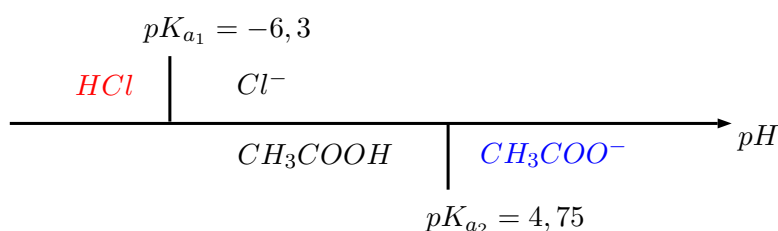


FIGURE II.4 – Domaine de prédominance : prévisions des espèces compatibles/incompatibles

- les espèces HCl et CH_3COO^- apparaissent sur ce diagramme dans des domaines de valeurs de pH disjoints i.e. séparés par une "barrière de pK_a " : on dit qu'elles sont **incompatibles**, et par conséquent vont réagir entre-elles.
- les espèces CH_3COOH et Cl^- ont une partie de leur domaine de prédominance en commun : on dit qu'elles sont **compatibles**, et ce sont effectivement les espèces qui coexistent en solution une fois la réaction terminée.
- **c'est toujours l'espèce la plus acide qui réagit avec l'espèce la plus basique**

Remarque III-1: CRITÈRE DE RÉACTION TOTALE

Dans le chapitre précédent sur la transformation chimique, nous avons indiqué comme critère qu'une réaction de constante thermodynamique $K^0(T)$ pouvait être considérée comme totale dès lors que $K^0(T) > 10^4$.

Cela entraîne dans le cas de la réaction ci-dessus que :

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} > 10^4 \Rightarrow \boxed{pK_{a2} - pK_{a1} > 4}$$

Il faut donc un écart de 4 unités de pK_a pour assurer une réaction totale.

III.3 Force des acides et des bases - nivellement par le solvant

La constante d'acidité du couple H_3O^+/H_2O est : $K_a(H_3O^+/H_2O) = \frac{a_{H_2O} \times [H_3O^+]}{[H_3O^+]} = a_{H_2O} = 1$ soit :

$$\boxed{pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0}$$

De même, la constante d'acidité du couple H_2O/OH^- est : $K_a(H_2O/OH^-) = \frac{a_{OH^-} \times [H_3O^+]}{a_{H_2O}} =$

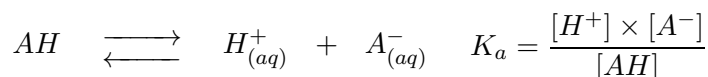
$$\frac{K_e \times [H_3O^+]}{[H_3O^+] \times a_{H_2O}} = K_e = 10^{-14} \text{ soit :}$$

$$\boxed{pK_a(H_2O/OH^-) = 14}$$

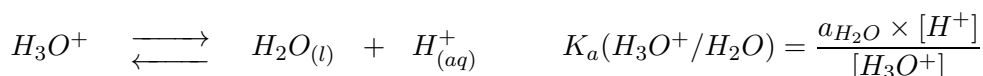
CONSEQUENCES :

Supposons la mise en solution d'un acide AH du couple AH/A^- .

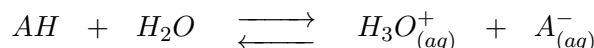
La réaction de couple s'écrit (sans écrire le solvant) :



En outre, la réaction acide-base du couple de l'eau impliqué lors de la mise en solution est :



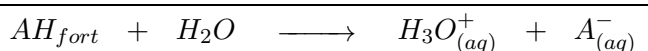
La réaction de mise en solution de cet acide est donc en faisant intervenir le solvant :



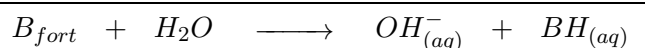
La constante $K^0(T)$ peut donc s'écrire :

$$K^0(T) = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times a_{H_2O}} = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[AH]} \times \frac{[H_3O^+]}{a_{H_2O} \times [H^+]} = \frac{K_a}{K_a(H_3O^+/H_2O)} = \frac{K_a}{1} = K_a$$

On constate que tout acide AH dont le K_a du couple est supérieur à 1, c'est à dire de pK_a inférieur à 0, est plus fort que H_3O^+ . Il ne peut exister en solution du fait de sa dissociation quasi-totale en sa base conjuguée en libérant la même quantité d'ions H_3O^+ ; on dit que l'acide est nivelé sur H_3O^+ :



Le même raisonnement mené pour les bases conduit à montrer que toute base d'un couple dont le pK_a est supérieur à 14 est plus forte que OH^- ; elle ne pourra exister en solution mais se transformera en totalité en son acide conjugué en libérant la même quantité d'ions OH^- ; on dit que la base est nivelée sur OH^- :



A RETENIR :

Propriété III-1: ECHELLE DE FORCE DES ACIDES ET DES BASES

En solution aqueuse, il est possible de classer la force des couples acide/base selon une échelle d'acidité mais le nivellement du solvant la limite au domaine $pK_a \in [0, 14]$:

III.4 Exemple de calcul de pH d'une solution d'acide faible : méthode de la réaction prépondérante

L'une des questions classiques est la détermination du pH d'une solution.

Prenons le cas d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration initiale C mis en solution ; le couple acide/base est CH_3COOH/CH_3COO^- .

Exercice de cours: (III.4) - n° 3. Calcul du pH d'une solution.

1. Déterminer le pH de la solution en ne considérant que la réaction prépondérante.
2. Reprendre ce calcul en tenant compte cette fois de l'autoprotolyse de l'eau.

RÉPONSE :

IV Les indicateurs colorés

IV.1 Couple acide-base associé - diagramme de prédominance

Certaines espèces acido-basiques ont la particularité de ne pas avoir la même couleur suivant qu'ils sont sous forme acide ou sous forme basique. On les appelle des indicateurs colorés.

Prenons par exemple le couple HI_n/I_n^- d'un indicateur coloré dont l'équation est :



Les deux espèces HI_n et I_n^- sont de couleurs différentes. En appelant K_i la constante thermodynamique de cette équation rédox de couple, le pH d'une solution de cet indicateur coloré s'écrit :

$$pH = pK_i + \log_{10} \frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$$

A partir de cette relation, on peut donner le diagramme de prédominance correspondant :

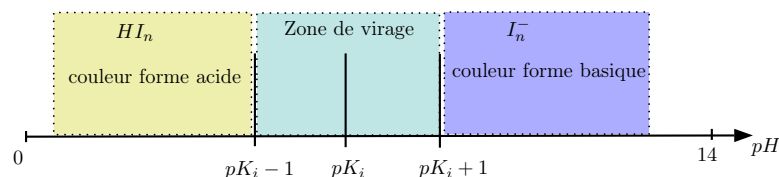


FIGURE II.5 – Domaines de coloration des indicateurs colorés

INTERPRÉTATION :

- Dans la zone intermédiaire pour laquelle $\frac{1}{10} \leq \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} \leq 10$, la couleur observée est une composition des couleurs des deux formes acide et basique. On appelle cette zone **zone de virage**.
- Pour $pH < pK_a - 1$ c'est à dire pour $[HI_n] \gg [I_n^-]$ la couleur de la forme acide domine.
- Pour $pH > pK_a + 1$ c'est à dire pour $[HI_n] \ll [I_n^-]$ la couleur de la forme basique domine.

IV.2 Utilité dans les dosages acide-base

Un dosage acido-basique est un protocole visant à déterminer la concentration d'une solution d'un acide ou d'une base **forte ou faible** nommée **titré** en utilisant une solution de base ou d'acide **fort** appelée **titrant**.

Le principe est le suivant :

- Si le titré est un acide, on choisit comme titrant **une base forte** ; au contraire sur le titré est une base, le titrant choisi sera **un acide fort**. Le choix d'une espèce titrante forte assure une réaction de titrage totale, **condition requise pour que le titrage fonctionne**.
- On prélève un volume connu de titré V_0 , de concentration inconnue C_0 . La quantité de matière de titré dans ce prélèvement est $n_0 = C_0 V_0$.
- On ajoute au prélèvement de solution **quelques gouttes d'indicateur coloré** ; la solution prend alors, suivant son pH , la couleur de la forme acide ou basique de l'indicateur coloré.
- On verse de manière discontinue le titrant de concentration C_t en relevant pour chaque volume versé V_t la valeur du pH .

Pour un certain volume V_e de titrant versé, la quantité de matière $C_t V_e$ versée est identique à la quantité de matière initiale de titré $C_0 V_0$; on est alors à l'équivalence avec :

$$C_0 V_0 = C_t V_e$$

Supposons concrètement qu'il s'agisse du titrage de l'acide éthanoïque (acide faible) par une solution de soude $N_a^+ + OH^-$ (base forte). L'indicateur coloré choisi est la phénolphtaléine ($pK_a \simeq 8,2$).

Le tableau d'avancement de la réaction est alors :

	CH_3COOH	+	OH^-	\longrightarrow	$CH_3COO^-_{(aq)}$	+	H_2O
$t = 0$	C_0V_0		C_tV_t		0		
$t > 0$ avant équivalence	$C_0V_0 - C_tV_t$		0		C_tV_t		
équivalence	$C_0V_0 - C_tV_e = 0$		0		C_tV_e		
après équivalence	0		$C_tV_t - C_0V_0$		C_tV_e		

On peut dès lors tracer la courbe théorique de l'évolution du pH en fonction du volume de titrant versé avec :

$$\left[\begin{array}{l} pH(V_t < V_e) = pK_a + \log_{10} \frac{C_tV_t}{C_0V_0 - C_tV_t} \\ pH(V_t > V_e) = -\log_{10} \frac{[H_3O^+]}{C^0} = -\log_{10} \frac{K_e C^0}{[OH^-]} = 14 + \log_{10} \frac{C_tV_t - C_0V_0}{C^0(V_0 + V_t)} = 14 + \log_{10} \frac{C_t(V_t - V_e)}{C^0(V_0 + V_t)} \end{array} \right.$$

On constate que valeur du pH varie très significativement autour de $V_t = V_e$: à la goutte près, le pH augmente de 3 à 4 unités, entraînant le passage de l'indicateur coloré majoritairement sous son autre forme (ici la forme basique de la phénolphtaléine) : ce dernier change de couleur signalant que l'on a atteint l'équivalence.

