

ACIDES, BASES et réactions acido-basiques

I. Comment définir et mesurer le pH ?

1. Définition du pH

Le pH d'une solution est une grandeur sans dimension définie par :

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

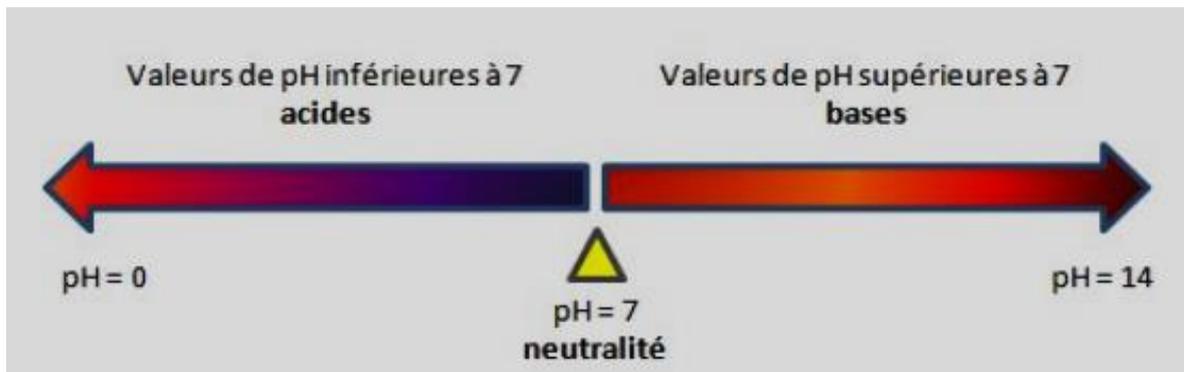
où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la concentration molaire en ions oxonium, exprimée en mol.L^{-1} .

Remarque : cette relation n'est valable que si $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La mesure du pH permet de calculer la concentration en ions oxonium par la relation :

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

Echelle de pH à 25°C



Application

- Déterminer le pH d'une solution S_1 de concentration en ions H_3O^+ égale à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer la concentration en ions H_3O^+ d'une solution S_2 dont le pH est égal à 10,8.

2. Mesure du pH

Le pH se mesure :

- de manière peu précise avec un indicateur coloré ;
- à une unité près avec du papier pH ;
- au centième d'unité près à l'aide d'un pH-mètre étalonné.

II. Qu'est-ce qu'un acide ou une base ?

1. Définitions

Selon Brønsted en 1923 :

- Un acide est une entité chimique susceptible de céder un proton (ou ion hydrogène) H^+ .
- Une base est une entité chimique susceptible de capter un proton (ou ion hydrogène) H^+ .

Exemple : l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est susceptible de céder un proton H^+ ; il se forme alors l'ion éthanóate CH_3CO_2^- . Il s'agit donc d'un acide.

Réciproquement, l'ion éthanóate CH_3CO_2^- est susceptible de capter un proton H^+ ; il forme alors l'acide éthanóïque. Il s'agit donc d'une base

En cédant un H^+ , un acide forme une base. L'acide et la base sont dits conjugués : ils constituent un **couple acide/base** généralement noté HA/A^- (ou BH/B^-).

Exemples : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}_{(\text{aq})}$ ou $\text{NH}_4^{+}_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$.

2. Couples de l'eau

L'eau fait partie de 2 couples acide/base. C'est une espèce **amphotère** (pouvant jouer le rôle d'acide ou de base).

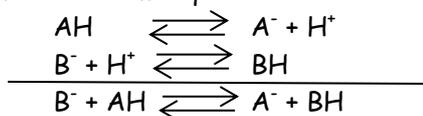
- L'eau est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$
- L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

III. Qu'est-ce qu'une réaction acido-basique ?

1. Définition

Une **réaction acido-basique** est un **transfert de proton(s)** entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple, pour former les **espèces conjuguées**.

On écrit généralement les demi-équations acido-basiques puis, en les additionnant, l'équation de la réaction :



Application : écrire l'équation de la réaction entre une solution d'acide méthanoïque HCOOH et une solution d'ammoniac NH_3 .

2. Notion d'équilibre chimique

- Une réaction est dite totale (ou quasi-totale) si l'avancement final x_f de la réaction est quasiment égal à son avancement maximal x_{max} .

L'équation est alors écrite avec le symbole \longrightarrow

- Lorsque $x_f < x_{\text{max}}$, les réactifs et les produits sont présents en quantités non négligeables dans l'état final. La réaction est appelée **équilibre chimique** ou **réaction équilibrée**.

L'équation est alors écrite avec le symbole \rightleftharpoons

IV. Qu'est-ce qu'un acide ou une base fort(e) ? Un acide et une base faible ?

1. Définitions

Un acide HA est fort si sa réaction avec l'eau est totale.



ex : le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort.

Une base A^- est forte si sa réaction avec l'eau est totale.



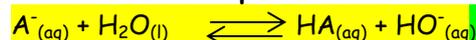
ex: la soude NaOH est une base forte.

Un acide HA est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.



Ex : les acides carboxyliques sont des acides faibles.

Une base A^- est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.



Ex: les ions éthanoate HCO_2^- , éthanoate CH_3CO_2^- , l'ammoniac, les amines sont des bases faibles.

Pour une solution d'acide fort de concentration molaire c , $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = c$ soit $\text{pH} = -\log c$.

Pour une solution d'acide faible de concentration molaire c , $[\text{H}_3\text{O}^+]_f < c$ soit $\text{pH} > -\log c$.

Pour une solution de base forte de concentration molaire c , $[\text{HO}^-]_f = c$

Pour une solution de base faible de concentration molaire c , $[\text{HO}^-]_f < c$.

2. Constante d'acidité

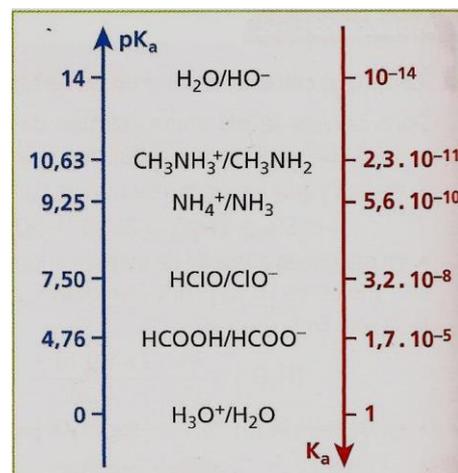
Un couple acide faible/base faible HA/A^- est caractérisé par sa **constante d'acidité K_a** , grandeur sans dimension, définie par :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, $[\text{A}^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{HA}]_{\text{éq}}$ sont les valeurs des concentrations molaires exprimées en mol.L^{-1} , à l'état final appelé aussi **état d'équilibre**.

Par définition, $\text{p}K_a = -\log K_a$

soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$



Cas d'un acide : plus il est faible, plus K_a a une valeur élevée (donc plus le pK_a est faible), plus il réagit avec l'eau.
 Cas d'une base : plus elle est faible, plus K_a a une valeur faible (donc plus le pK_a est élevé), plus elle réagit avec l'eau.

3. Cas de l'eau

a. Produit ionique de l'eau

L'eau pure a un pH égal à 7,0 à 25°C. Elle contient donc des ions oxonium à une concentration $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces ions proviennent d'une réaction entre molécules d'eau appelée **autoprotolyse** de l'eau, d'équation :



Les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- sont donc présents dans toute solution aqueuse, en diverses proportions.

Le produit ionique de l'eau, noté K_e , est le produit des concentrations $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$ en mol.L^{-1} . Sa valeur est $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C.

Remarque : la connaissance de $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ par une mesure de pH permet d'évaluer $[HO^-]_{\text{éq}}$ par la relation :

$$[HO^-]_{\text{éq}} = K_e / [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

b. Solutions neutres, acides ou basiques

Solution neutre : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH = \frac{1}{2} pK_e$. A 25°C, $pH = 7,0$.

Solution acide : $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH < \frac{1}{2} pK_e$. A 25°C, $pH < 7,0$.

Solution basique : $[H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH > \frac{1}{2} pK_e$. A 25°C, $pH > 7,0$.

4. Domaines de prédominance

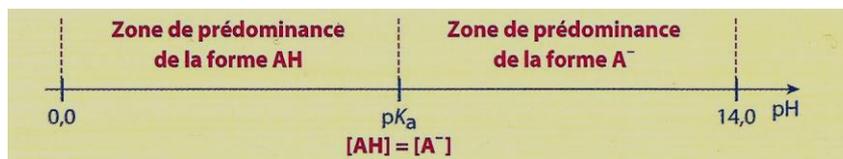
Par passage au log de l'expression du K_a , il vient :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

Lorsqu'une solution aqueuse contient un acide et sa base conjuguée, la mesure du pH permet de savoir quelle espèce prédomine.

- Si $pH = pK_a$, $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = 1$ (car $\log 1 = 0$), on a donc $[A^-]_{\text{éq}} = [HA]_{\text{éq}}$
- Si $pH < pK_a$, $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} < 1$ on a donc $[A^-]_{\text{éq}} < [HA]_{\text{éq}}$: l'acide HA prédomine
- Si $pH > pK_a$, $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} > 1$ on a donc $[A^-]_{\text{éq}} > [HA]_{\text{éq}}$: la base A^- prédomine.

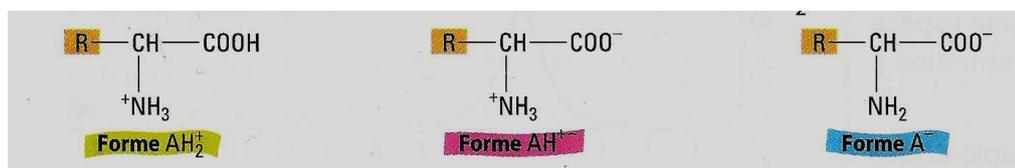
Ces informations sont résumées par le diagramme de prédominance :



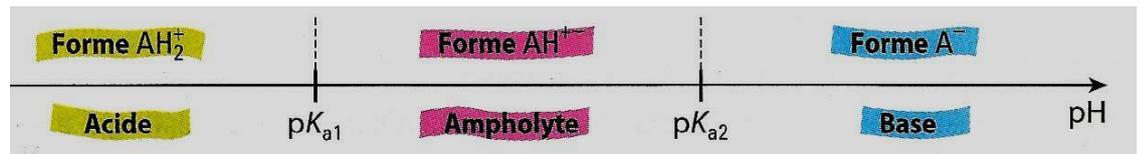
5. pH et milieux biologiques

a. les acides α -aminés

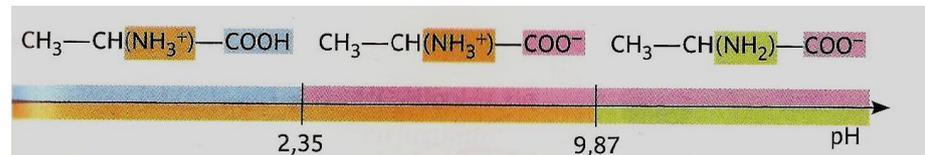
Les acides α -aminés ont des propriétés acido-basiques particulières : leur groupe carboxyle leur donne la propriété d'un acide, et le groupe amine celle d'une base. De fait, ils existent sous trois formes notées : AH_2^+ , AH^\pm et A^- :



Elles constituent deux couples acide/base : AH_2^+/AH^+ de pK_{a1} et AH^+/A^- de pK_{a2} . Le diagramme de prédominance comporte trois zones :



Ex : cas de l'alanine



Remarque : la forme portant une charge positive et une charge négative est appelée **amphion** ou **zwitterion**. Elle est à la fois la forme basique d'un couple et la forme acide de l'autre. C'est une forme **amphotère**.

b. Contrôle du pH : l'effet tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie très peu lorsque l'on ajoute des quantités modérées d'acide et de base, ou par dilution modérée.

Une solution tampon contient un **acide faible et sa base conjuguée en concentration de même ordre de grandeur**. Son pH est donc proche du pK_a du couple acide/base présent dans la solution.

Le pH des milieux biologiques comme le sang est régulé par un ensemble de solutions tampons telle celle constituée du couple acide/base $CO_{2(g)}, H_2O_{(l)}/HCO_{3^-}_{(aq)}$ qui minimisent la variation du pH (maintenu voisin de 7,4).

6. Réaction entre un acide fort et une base forte - Effet thermique

Dans une solution d'acide fort, l'acide a totalement réagi pour donner des ions $H_3O^+_{(aq)}$. Dans une solution de base forte, la base a totalement réagi pour donner des ions $HO^-_{(aq)}$. La réaction entre une acide fort et une base forte se rapporte donc à : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow 2 H_2O_{(l)}$

La réaction entre un acide fort et une base forte est très exothermique, d'autant plus que les concentrations sont élevées.

Les acides et les bases sont **corrosifs**. Ils peuvent provoquer de graves brûlures. Leur réaction avec l'eau est exothermique. Si de l'eau est versée dans un acide fort ou une base forte, il y a risque de projection. Il faut porter **une blouse, des gants et des lunettes** pour les manipuler.