

Réactions acido-basiques

I Définition du pH

L'ion oxonium H_3O^+ est l'espèce chimique responsable de l'acidité d'une solution.
De sa concentration dépend le pH de la solution :

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

Dans ces expressions, la concentration est exprimée en mol.L^{-1} et le pH n'a pas d'unité.
D'autre part, ces relations ne sont valables que si la concentration en ion oxonium est inférieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

II Définition d'un acide et d'une base

Définition

Selon Brönsted :

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs proton(s).



Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s).



Notion de couple acido-basique :

Propriété

Dès qu'un acide a perdu un proton, il devient une nouvelle espèce chimique capable d'en capter, donc une base ! qu'on appelle sa base conjuguée.

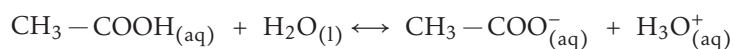
III Ecriture de l'équation de réaction

Le chimiste montre qu'une transformation est totale à l'aide d'une simple flèche : \longrightarrow

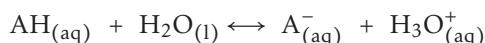
Si la transformation est partielle, on utilise une double flèche : \longleftrightarrow

Il est possible aussi d'avoir écrit une réaction dans un sens et de se rendre compte après calculs qu'elle a en fait lieu dans l'autre sens : on pourra alors utiliser une simple flèche : \longleftarrow

Ainsi, l'équation chimique est mal écrite. Il faut plutôt :



IV Constante d'acidité K_a



On associe à l'équation chimique une constante appelée constante d'acidité telle que :

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

Cette constante d'acidité est particulière à chaque **couple acide-base**.

Au numérateur de ce rapport figurent les concentrations des produits de la réaction, alors que les concentrations des réactifs se trouvent au dénominateur.

Donc si l'acide est assez fort, l'équation chimique a plutôt lieu dans le sens direct et dans ce cas les concentrations des produits sont plutôt grandes et les concentrations des réactifs faibles : ainsi K_a sera élevé.

Inversement, si l'acide est plutôt faible, la constante d'acidité K_a sera plutôt faible.

Propriété

Un acide est donc d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est grande.

On peut aussi écrire :

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\text{soit : } -\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

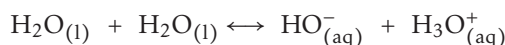
$$\text{Or } -\log K_a = pK_a \text{ et } -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = pH$$

Donc :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \quad (16.1)$$

V Autoprotolyse de l'eau

L'eau est à la fois un acide et une base selon l'équation :



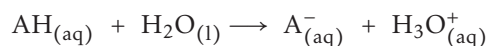
On lui associe le **produit ionique de l'eau** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$ à 25 degrés.

Ce qui explique que pour l'eau pure (autant acide que basique : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$) on ait $pH = 7$.

VI Acides forts et bases fortes

Définition

Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissocié dans l'eau). Sa base conjuguée, tellement faible, est dite indifférente.

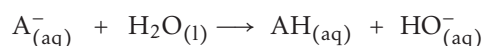


Propriété

- En solution, on aura : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}} = -\log C$
- Pour le couple, $\text{p}K_{\text{a}} \leq 0$

Définition

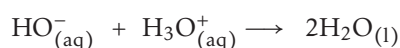
Une base est dite forte si elle réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissociée dans l'eau). Son acide conjugué, tellement faible, est dit indifférent.



Propriété

- En solution, on aura : $[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = C$ donc : $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{e}}}{C}$ d'où : $\text{pH} = \text{p}K_{\text{e}} + \log C$
- Pour le couple, $\text{p}K_{\text{a}} \geq 14$

Un acide fort et une base forte réagissent toujours de façon totale (on dit aussi quantitative) selon l'équation :



Une telle transformation chimique est exoénergétique (exothermique) : elle libère de l'énergie vers le milieu extérieur sous forme d'énergie d'agitation thermique. Ce qui implique des précautions d'usage :

- Porter des lunettes de protection.
- Ne pas tenir à la main un récipient où a lieu une transformation exothermique.
- Ne jamais verser de l'eau dans de l'acide : l'énergie thermique libérée par la réaction peut provoquer une ébullition locale avec des projections.
- Toujours verser l'acide dans l'eau lors de la préparation d'une solution.

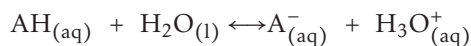
VII Classement des acides et des bases

Lorsque les concentrations $[\text{A}^{-}]_{\text{eq}}$ et $[\text{AH}]_{\text{eq}}$ sont égales, on pourrait s'attendre à obtenir $\text{pH} = 7$: en effet, il y a autant d'acide que de base !

Et pourtant !

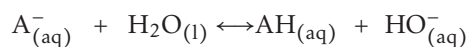
Alors, que se passe-t-il quand on mélange un acide AH et sa base conjuguée A^{-} ?

- L'acide réagit avec l'eau :



Il y a production d'ions oxonium H_3O^+ donc l'acidité de la solution augmente.

- Sa base conjuguée réagit aussi avec l'eau :

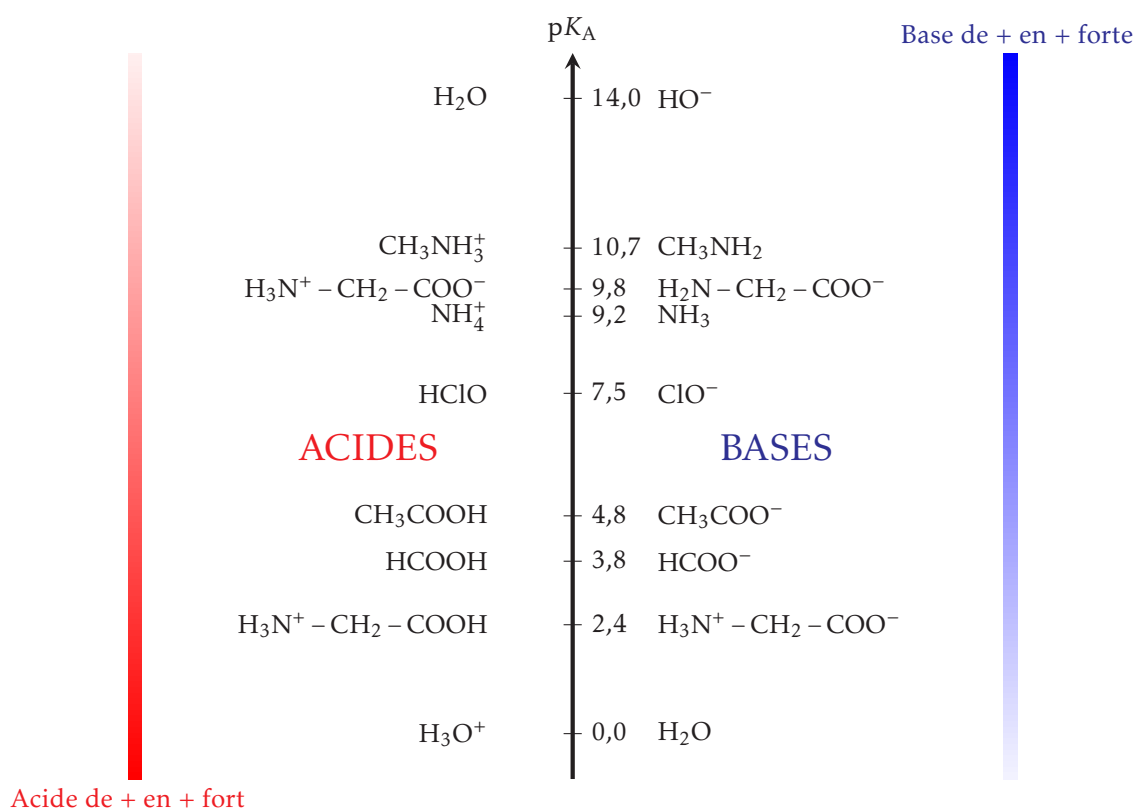


Il y a production d'ions hydroxyde HO^- donc la basicité de la solution augmente.

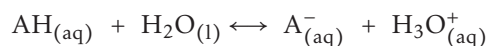
Propriété

Plus le pK_a d'un couple est petit, plus l'acide est fort.

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible et vice-versa.



VIII Domaine de prédominance



Cette réaction chimique est régie par la relation :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

- Si $pH = pK_a$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$

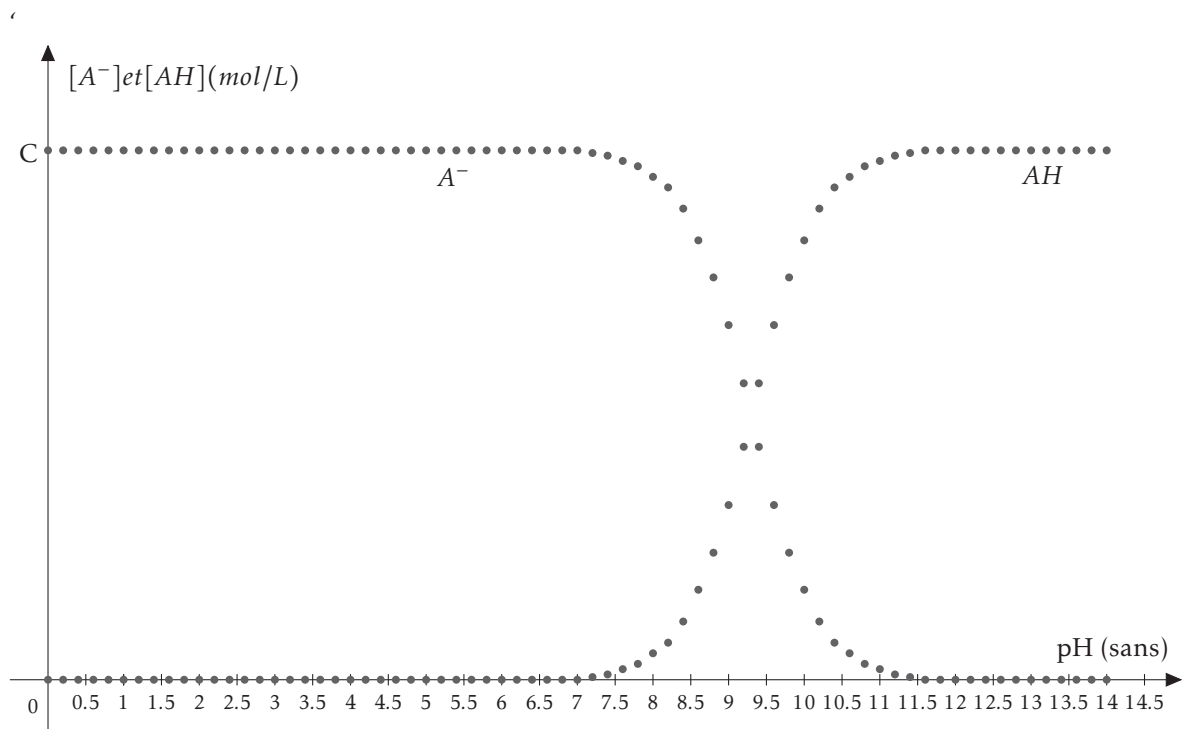
L'acide et sa base conjuguée sont en concentrations égales, il n'y a pas prédominance de l'un sur l'autre.

- Si $pH = pK_a - 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0,1$
 Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus petite que $[AH]_{eq}$

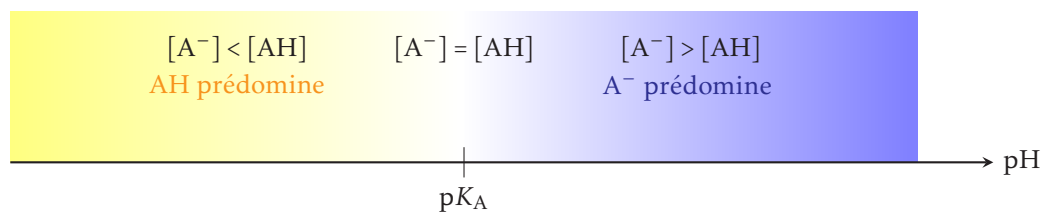
L'acide prédomine !

- Si $pH = pK_a + 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 10$
 Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus grande que $[AH]_{eq}$

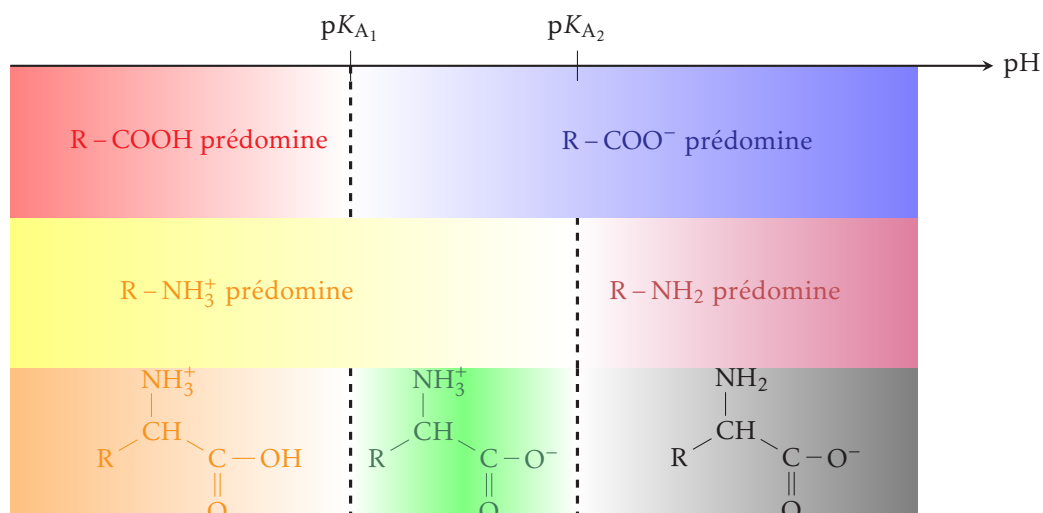
La base prédomine !



La courbe représente les domaines de prédominance pour le couple NH_4^+/NH_3 dont le pK_a vaut 9,3.



Cas d'un acide aminé :



IX Les solutions tampon : contrôle du pH

Définition

Le pH d'une solution tampon varie peu par dilution modérée ou ajout modéré d'acide ou de base. Une solution qui ne répond qu'à l'un des deux critères ci-dessus est dite pseudo-tampon.

Le mélange d'un acide et de sa base conjuguée constitue une solution tampon. Si les concentrations en acide et base sont égales, le pH de la solution tampon est égal au pK_a du couple.