

# RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

## 1/ LES ACIDES, LES BASES ET LE pH

### a) Définition du pH

Le pH d'une solution aqueuse est la grandeur définie par la relation :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 La mesure du pH permet donc de connaître la concentration en ion oxonium d'une solution :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Le pH et la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  varient en sens inverse :  
 lorsque  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  augmente, le pH de la solution diminue et inversement



Ex : - si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = -\log (2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,7$

- si  $\text{pH} = 3,5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Touche calculatrice :

#### Précision de la mesure et exploitation :

- Pour une mesure approximative, on peut utiliser du papier pH (précision de 1 unité pH).
- Pour une mesure plus précise, on peut utiliser un pH-mètre (précision de 0,1 unité pH).

Influence de l'incertitude de mesure du pH sur la détermination de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$\text{pH} = 4,8 \pm 0,1 \Leftrightarrow 4,7 < \text{pH} < 4,9$$

$$\text{soit : } 10^{-4,9} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-4,7}$$

$$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \Delta[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 21\%$$

Conclusion : la mesure de pH ne permet pas une détermination précise de la concentration en ion oxonium et il faut donc pas garder plus de deux chiffres significatifs pour  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

### b) Définition d'un acide et d'une base

**Un acide est une espèce chimique capable de libérer un (ou plusieurs) ion hydrogène  $\text{H}^+$**

Exemple : L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 L'acide éthanoïque (ou acétique)  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$   
 L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

**Une base est une espèce chimique capable de capter un (ou plusieurs) ion hydrogène  $\text{H}^+$**

Exemple : L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$   
 L'ion éthanoate :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   
 L'ammoniac  $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$

Remarque : l'ion  $\text{H}^+$  correspond à un proton

## c) Les couples acide/base

Deux espèces chimiques constituent un couple acide/base, noté  $AH/A^-$ , s'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion  $H^+$  :  $AH = A^- + H^+$

On dit que  $AH$  et  $A^-$  sont deux espèces « conjuguées ».

Exemples : Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :  $CH_3COOH / CH_3COO^-$

Couple ammonium / ammoniac :  $NH_4^+ / NH_3$ .

Une espèce chimique qui peut se comporter comme un acide ou comme une base est appelée « espèce amphotère ». Exemple de l'eau qui intervient dans 2 couples :  $H_2O / HO^-$  où elle joue le rôle d'un acide.

$H_3O^+ / H_2O$  où elle joue le rôle d'une base.

## d) La réaction acido-basique

Une réaction acido-basique est la réaction correspondant au transfert d'un ion  $H^+$  entre l'acide d'un couple  $A_1H/A_1^-$  et la base d'un autre couple  $A_2H/A_2^-$ . Son équation s'écrit :  $A_1H + A_2^- \rightarrow A_1^- + A_2H$

Rmq :  $H^+$  n'apparaît pas dans l'équation de la réaction car il est directement transféré de l'acide 1 à la base 2

Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et la soude ( $Na^+ + HO^-$ ) :

- couples mis en jeu :

- équation de la réaction :

## 2/ FORCES DES ACIDES ET DES BASES :

### Activité 9.1

### a) Réaction totale ou limitée

Une transformation est totale si le réactif limitant a entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est alors égal à l'avancement maximal :  $x_f = x_{max}$

Une transformation est limitée si le réactif limitant n'a pas entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est alors inférieur à l'avancement maximal :  $x_f < x_{max}$

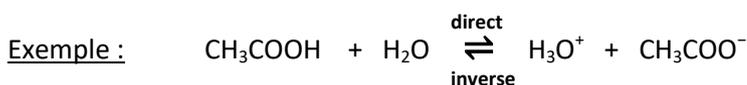
Remarques :

- L'avancement maximal est l'avancement final « théorique », il se calcule à partir de la quantité de réactif limitant.

- L'avancement final « expérimental » se calcule à partir des quantités de matières des produits en fin de réaction (ex :  $x_f = [H_3O^+] \cdot V = 10^{-pH} V$ ).

Une transformation limitée est une transformation qui se produit simultanément dans les deux sens (direct et inverse). L'état final est un état d'équilibre chimique dans lequel il y a coexistence des produits et des réactifs.

Dans ce cas, le symbole de la flèche simple n'est plus adapté et on le remplace par le symbole  $\rightleftharpoons$  (double flèche) signifiant que la réaction peut se produire dans les deux sens.



## c) Classement des acides et des bases

Un acide AH ou une base A<sup>-</sup> sont dit forts si leur réaction avec l'eau est une réaction totale.

Un acide AH ou une base A<sup>-</sup> sont dit faibles si leur réaction avec l'eau est une réaction limitée.

Exemple d'un acide faible :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

Exemple d'une base forte :  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AH} + \text{HO}^-$

Pour pouvoir comparer des acides faibles entre eux, chaque couple acide/base est caractérisé par sa constante d'acidité notée  $K_a$ , dont la valeur ne dépend que de la température :

$[\text{A}^-]_{\text{éq}}$ ,  $[\text{AH}]_{\text{éq}}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  sont les concentrations des espèces à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le système chimique n'évolue plus (=état final)

Les concentrations s'expriment en mol.L<sup>-1</sup> et  $K_a$  est une grandeur sans unité

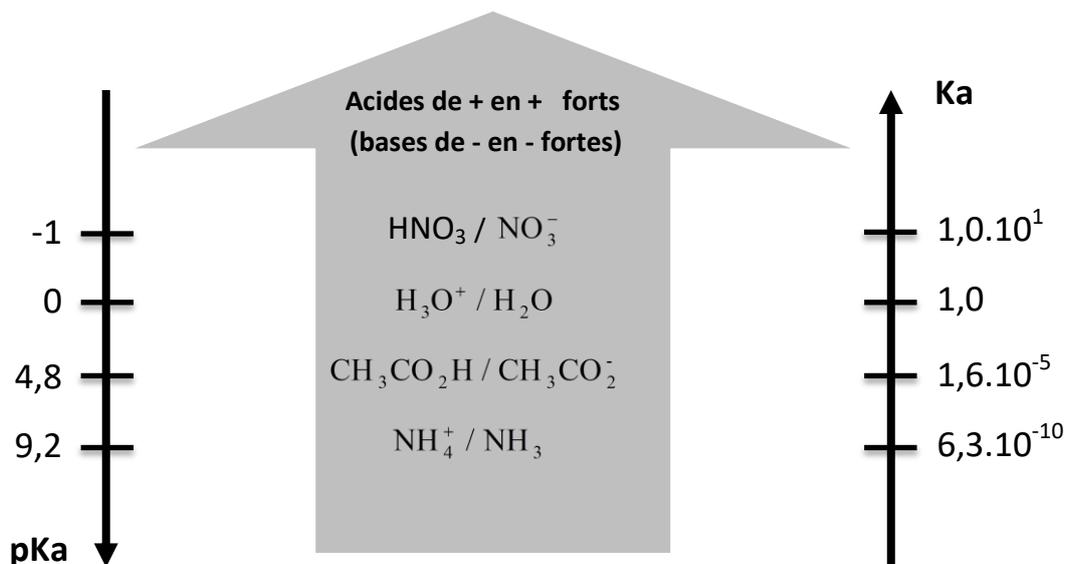
$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Pour des raisons pratiques, on utilise aussi le  $\text{p}K_a = -\log K_a$  ( $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$ )

### Relation entre le $K_a$ et la force de l'acide :

La réaction d'un acide faible avec l'eau ( $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ) est plus ou moins limitée :

- si la réaction est très limitée, il y aura peu de produits et beaucoup de réactifs donc le  $K_a$  sera faible
- si la réaction est peu limitée, il y aura beaucoup de produits et peu de réactifs donc le  $K_a$  sera élevé



EXERCICES : n°13,14,15,27 p335/338

### 3/ AUTOPROTOLYSE DE L'EAU :

#### Activité de découverte

- ① Rappeler les couples acide/base de l'eau :
- ② Ecrire la réaction acido-basique qui peut exister entre deux molécules d'eau.
- ③ Quel est le pH de l'eau « pure » à 25°C ? En déduire sa concentration en ion oxonium.
- ④ Sachant que toute solution est électriquement neutre, en déduire la concentration en ion hydroxyde de l'eau pure
- ⑤ Sachant que la masse volumique de l'eau est  $\rho = 1000 \text{ g.L}^{-1}$ , calculer la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}$  dans 1L d'eau.
- ⑥ Pour la réaction ②, comparer les valeurs de  $x_{\text{max}}$  et  $x_f$  et conclure.

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une réaction très limitée qui a lieu dans toute solution aqueuse :



Cette réaction est caractérisée par une grandeur sans unité appelée « produit ionique de l'eau », noté  $K_e$  et définit par :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$

Le produit ionique de l'eau ne dépend que de la température et il a la même valeur pour toutes les solutions aqueuses (exemple à 25°C :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ). On lui associe souvent la grandeur  $\text{p}K_e = -\log K_e$

#### Conséquences :

- La connaissance du pH d'une solution permet de calculer sa concentration en ion hydroxyde :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

- Dans une solution acide  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-]$ , dans une solution basique  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$

## 4) DOMAINES DE PREDOMINANCE DES ACIDES ET BASES FAIBLES :

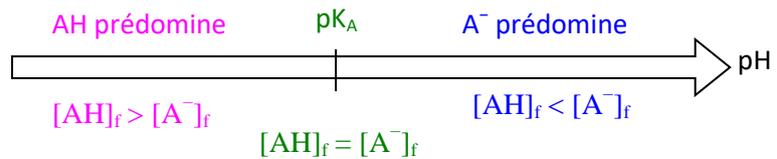
D'après l'expression de la constante  $K_A$  d'un couple, on voit que le rapport  $\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}$  dépend de la valeur de  $[H_3O^+]_{\text{eq}}$  donc du pH de la solution.

$$\begin{aligned} \text{Relation entre le pH et le } pK_A : \quad K_a &= \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HA]_f} \\ \Rightarrow \log K_a &= \log \left( \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HA]_f} \right) = \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} + \log [H_3O^+]_f \\ \Leftrightarrow -\log [H_3O^+]_f &= -\log K_a + \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} \\ \Leftrightarrow \quad \quad \quad \text{pH} &= pK_A + \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} \end{aligned}$$

On distingue alors trois cas possible :

- Si  $\text{pH} = pK_A$  alors  $\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} = 1 \Rightarrow [A^-]_f = [AH]_f$
- Si  $\text{pH} < pK_A$  alors  $\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 1 \Rightarrow [A^-]_f < [AH]_f \rightarrow$  La forme acide est prédominante.
- Si  $\text{pH} > pK_A$  alors  $\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} > 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} > 1 \Rightarrow [A^-]_f > [AH]_f \rightarrow$  La forme basique prédomine

Diagramme de prédominance :



**EXERCICES :** n°20,21,24,25,26 p336/338 + lire « préparer le Bac » p340-341

## 5) SOLUTION TAMPON : **Activité 9.2**

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lors de l'ajout modéré d'acides ou de bases, ainsi que par dilution modérée.

On obtient une solution tampon en mélangeant un acide faible et sa base conjuguée en concentrations égales. Le pH de la solution tampon est alors égal au pKa du couple.

**Importance dans les milieux biologiques :**

L'activité des protéines comme les enzymes est très dépendante du pH : le pH des milieux biologiques est maintenu par un ensemble de solutions tampons.

Exemples : Le pH du sang doit être maintenu à 7,4 pour que l'organisme fonctionne normalement ; le pH des intestins doit être maintenu à 8 pour que la pepsine permette la digestion des protéines . . .

**EXERCICES :** n°16,29,31 p354/357 + lire « préparer le Bac » p359