

REACTIONS ACIDO-BASIQUES

I – NOTION DE REACTIONS ACIDO-BASIQUES

1) Acides, bases et couples acide / base

Selon Brönsted :

Johannes Brönsted (1879-1947) est un chimiste danois qui a proposé cette définition en 1923.

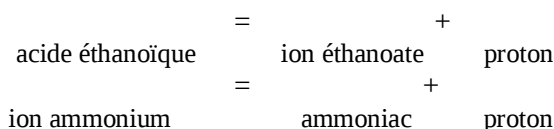
Quand un acide AH a libéré un proton, il donne naissance à une base A^- .

Quand une base B a capté un proton, elle donne naissance à un acide BH^+ .

L'acide AH et la base A^- forment un **couple acide/base** noté AH/A^- (ou BH^+/B). On dit que AH et A^- (ou BH^+ et B) sont des espèces **conjuguées**.

Le passage possible d'un acide à sa base conjuguée et vice versa est formalisé par une **demi-équation acido-basique** :

Exemples :



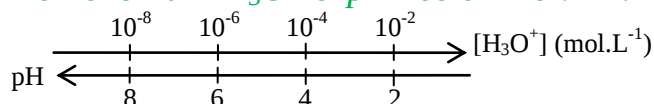
2) La réaction acido-basique et son équation

Une **réaction acido-basique** fait intervenir un acide A_1H et une base A_2^- appartenant à deux couples acide/base différents A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- . Elle est caractérisée par un **transfert de proton** entre l'acide A_1H et la base A_2^- .

II - LE pH ET SA MESURE

1) Définition du pH

Pour les solutions aqueuses diluées, le **pH** est égal à l'opposé du logarithme décimal du nombre réel sans dimension égal à la concentration en ion oxonium H_3O^+ exprimée en $mol.L^{-1}$:



Remarques :

- ✓ Cette définition de l'échelle de pH (échelle logarithmique) a été établie par le chimiste danois Soërensén (1868-1939) en 1909. La notation pH est l'abréviation de « **p**otentiel **h**ydrogène ».
- ✓ Les grandeurs pH et H_3O^+ varient en sens inverse :
 - Lorsque le pH diminue d'une unité, $[H_3O^+]$ est multiplié par 10 ;
 - Lorsque le pH augmente d'une unité, $[H_3O^+]$ est divisé par 10 ;
- ✓ Le pH d'une solution varie avec la température.
A 25°C :
 - une solution de pH = 7 est neutre
 - une solution de pH < 7 est acide
 - une solution de pH > 7 est basique.

2) Mesure du pH

a) A l'aide d'un indicateur coloré, nature de la solution

On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré à la solution aqueuse. La couleur prise par la solution permet de situer le pH de cette solution dans une échelle de valeurs.

Ex : en versant quelques gouttes de BBT dans une solution aqueuse, on sait que son pH est :

- inférieur à 6,0 si la couleur de la solution est jaune
- supérieur à 7,6 si la couleur de la solution est bleue
- compris entre 6,0 et 7,6 si la couleur de la solution est verte

b) A l'aide d'un papier pH, évaluation du pH

Si l'on souhaite connaître l'ordre de grandeur du pH d'une solution aqueuse, il suffit de mettre en contact une bandelette de papier pH (papier préparé à l'aide d'un mélange de colorants changeant de couleurs pour différents pH) avec un agitateur que l'on a d'abord trempé dans la solution, puis de comparer la teinte obtenue à celle d'une palette de teintes donnant le pH ; cette palette de teintes est fournie par le fabricant.

c) A l'aide d'un pH-mètre, mesure et précision de la valeur trouvée

➤ Description du pH-mètre

Un pH-mètre est constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. La sonde de mesure est constituée d'une électrode de référence : ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées. La tension U qui apparaît aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine du $\text{pH} = A - B \cdot \text{pH}$

A et B sont des coefficients positifs qui dépendent de la température et de l'état des électrodes.

Il est donc nécessaire **d'étalonner** le pH-mètre avant toute mesure.

➤ Etalonnage du pH-mètre

Il nécessite la connaissance de la température des solutions étudiées et l'utilisation de deux solutions étalons de pH connu pour fixer à l'appareil la valeur des constantes A et B .

➤ Mesure du pH

La sonde doit être rincée à l'eau distillée, puis plongée dans la solution étudiée. Après agitation et stabilisation de la mesure, la valeur du pH est relevée.

➤ Incertitude des mesures de pH

L'incertitude sur la mesure est alors, en pratique, de 0,1 unité. Ainsi, la valeur du pH est plus souvent donnée avec un chiffre après la virgule.

Exemple :

Le pH du jus de citron est de 2,1.

Le pH d'une solution de déboucheur liquide diluée mille fois est de 12,0.

➤ Incertitude sur la valeur de la concentration en ions oxonium

La concentration en ions oxonium obtenue par la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ sera donnée avec au plus deux chiffres significatifs lorsque le pH est donné avec un chiffre significatif après la virgule. Cette règle reste valable si le pH est supérieur à 10 et donné avec trois chiffres significatifs.

Exemples :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
pH					

III – TRANSFORMATIONS TOTALES ET LIMITEES

En classe de seconde et de première, nous n'avons envisagé que des transformations totales.

Remarque :

Quand on ne sait pas a priori si une transformation est totale ou limitée, on utilise le signe $\rightleftharpoons$ dans l'équation de la réaction.

Si on démontre qu'elle est totale, on peut alors réécrire l'équation en utilisant une flèche.

IV – FORCE DES ACIDES ET DES BASES

1) Mise en évidence expérimentale

a) Expérience

✓ Mesurons le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH}_{\text{AC}} \approx 2,0$

✓ Mesurons le pH d'une solution d'acide éthanoïque de même concentration : $\text{pH}_{\text{AE}} \approx 3,0$

Les deux solutions possèdent un volume $V = 1\text{L}$

b) Interprétation

- Acide chlorhydrique :

Équation chimique		$\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial					
Final					

✓ Quantité de chlorure d'hydrogène initiale :

✓ Quantité d'ions oxonium présents dans la solution :

✓ Quantité de chlorure d'hydrogène restant à l'état final :

✓ Conclusion :

• Acide éthanoïque :

Équation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial					
Final					

- ✓ Quantité d'acide éthanoïque initiale
- ✓ Quantité d'ions oxonium présents dans la solution :
- ✓ Quantité d'acide éthanoïque restant :
- ✓ Conclusion :

2) Acides forts, bases fortes

a) Définitions

Exemples :

Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

La soude NaOH est une base forte : $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{HO}^-$

b) Le pH d'une solution d'acide fort

Dressons le tableau d'avancement de la réaction de mise en solution d'un acide fort de concentration notée c dans l'eau :

Équation chimique		$\text{HA} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$n = c \cdot V$	Excès	0	0
Final	x_f	0	excès	x_f	x_f

- ✓ Puisque la réaction est totale, HA s'épuise :
- ✓ La concentration en ions oxonium est :
- ✓ Le pH d'une solution d'acide fort de concentration molaire c peut alors être défini par :

c) Le pH d'une solution de base forte

- ✓ Dressons le tableau d'avancement de la réaction de mise en solution d'une base forte de concentration notée c dans l'eau :

Équation chimique		B	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightarrow$	BH^+	+	$HO^-_{(aq)}$
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)						
Initial	0	$n = c.V$		Excès		0		0
Final	x_f	0		excès		x_f		x_f

- ✓ Puisque la réaction est totale, B s'épuise :
- ✓ La concentration en ions hydroxyde est :
- ✓ Le pH d'une solution est défini par :
- Or d'après le produit ionique de l'eau :

Le pH d'une solution de base forte de concentration molaire c peut alors être défini par :

d) Réaction entre un acide fort et une base forte

➤ Quelle réaction entre un acide fort et une base forte ?

Lorsqu'un acide fort réagit avec une base forte, le mélange réactionnel contient de nombreuses espèces chimiques :

- Couple 1 : **acide fort A_1H** / base très faible $A_1^-_{(aq)}$
 $A_1H + H_2O_{(l)} \rightarrow A_1^-_{(aq)} + H_3O^+$
 A_1H est totalement consommé, $A_1^-_{(aq)}$ est une base très faible donc elle ne peut pas réagir.
 Seul l'ion H_3O^+ est susceptible de réagir.
- Couple 2 : acide très faible $B_2H^+_{(aq)}$ / **base forte B_2**
 $B_2 + H_2O_{(l)} \rightarrow B_2H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
 B_2 est totalement consommée, $B_2H^+_{(aq)}$ est un acide très faible donc il ne peut pas réagir.
 Seul l'ion $HO^-_{(aq)}$ est susceptible de réagir.

➤ Aspect thermique de la réaction

Cette réaction libère de l'énergie thermique. Elle est alors qualifiée d'exothermique.

Les mélanges d'acides forts et de bases fortes concentrés doivent donc être effectués avec précaution.

➤ Règles de sécurité

- ✓ Les acides et les bases sont des composés chimiques corrosifs. Leur manipulation exige donc l'usage de gants et d'une blouse de protection lorsque la concentration dépasse $c \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ✓ Puisque la réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique, préparer un tel mélange nécessite l'emploi de lunettes de protection, d'une verrerie supportant les fortes variations de température, mais nécessite aussi le versement progressif de l'un dans l'autre.
- ✓ Il ne faut jamais verser l'eau dans l'acide car l'acide se dissoudrait dans les premières gouttes d'eau versées, provoquant une élévation rapide et importante de la température de cette eau et donc sa vaporisation. Les vapeurs brûleraient alors tout ce qui serait à son contact.

3) Acide faible, base faible

a) Définition

- ✓ Un acide AH est qualifié de faible si sa réaction avec l'eau est limitée quelle que soit la concentration initiale en acide.
Son équation de mise en solution dans l'eau s'écrit : $AH + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+$
A la fin de la réaction, toutes les espèces chimiques figurant dans l'équation sont présentes car cette réaction limitée conduit à un état d'équilibre.
- ✓ Un acide faible a pour base conjuguée une base faible.
- ✓ Une base B est qualifiée de faible si sa réaction avec l'eau est limitée quelle que soit la concentration initiale en base.
Son équation de mise en solution dans l'eau s'écrit : $B + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

Exemple : l'eau un acide faible

Le pH de l'eau pure est égal à 7,0 à la température de 25°C. C'est une valeur qui a été prise comme référence d'un milieu neutre. Dans l'eau pure, à 25°C, la concentration des ions oxonium est donc :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Les ions oxonium, présents en très faible quantité dans l'eau pure, ne peuvent provenir que des molécules d'eau et sont nécessairement accompagnés d'anions, puisque l'eau est électriquement neutre. Il existe donc, au sein de la solution, un échange de protons entre des molécules d'eau des deux couples $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$.

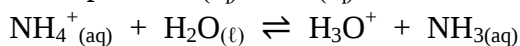
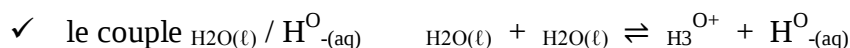
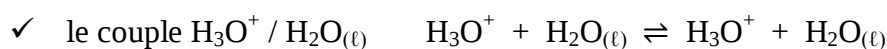
b) Constante d'acidité d'un couple acido-basique

Remarque :

L'eau étant le solvant, ce composé n'est pas écrit dans l'expression de K_A .

Exemple :

le couple $NH_4^+_{(aq)} / NH_{3(aq)}$

Exemples particuliers :

Cette constante appelée **produit ionique de l'eau** notée K_e au lieu de K_A est associée à $pK_e = 14$

L'eau est à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple : on dit que l'eau est **un ampholyte**, ou qu'elle possède un **caractère amphotère**.

c) Construction de l'échelle de pH

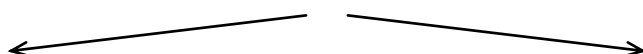
On définit le caractère acide, basique ou neutre d'une solution par comparaison de son pH avec celui de l'eau pure. En solution aqueuse, l'échelle de pH va de 0 à 14.

- ✓ **Une solution aqueuse est neutre** si les quantités d'ions oxonium et hydroxyde sont égales :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-}$$

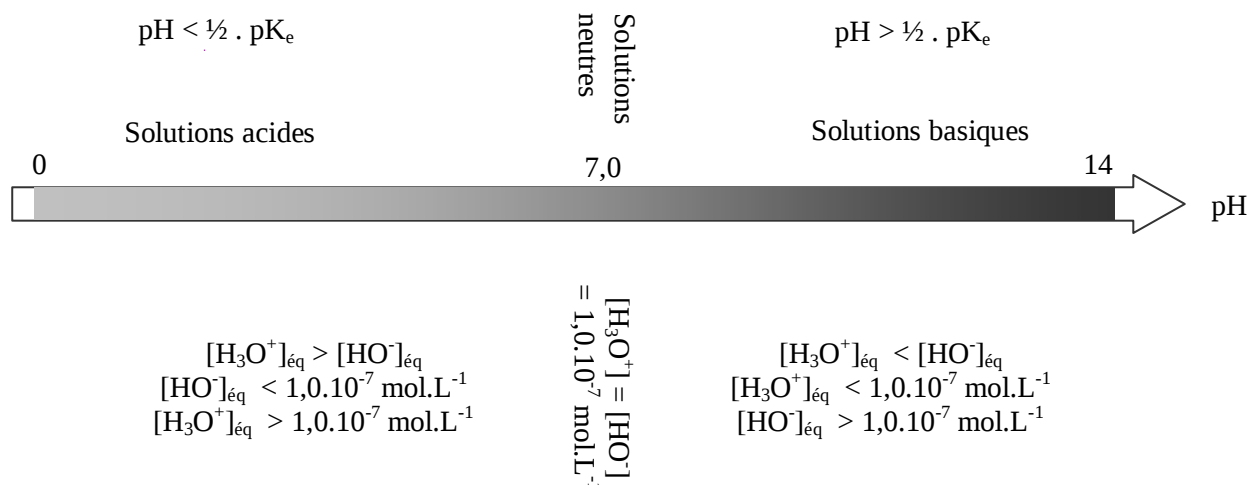
- ✓ **Une solution aqueuse est acide** si la quantité d'ions oxonium est supérieure à celle d'ions hydroxyde :
 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} > n_{\text{HO}^-}$ soit pour un même volume de solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$$



- ✓ **Une solution aqueuse est basique** si la quantité d'ions oxonium est inférieure à celle d'ions hydroxyde

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} < n_{\text{HO}^-}$$



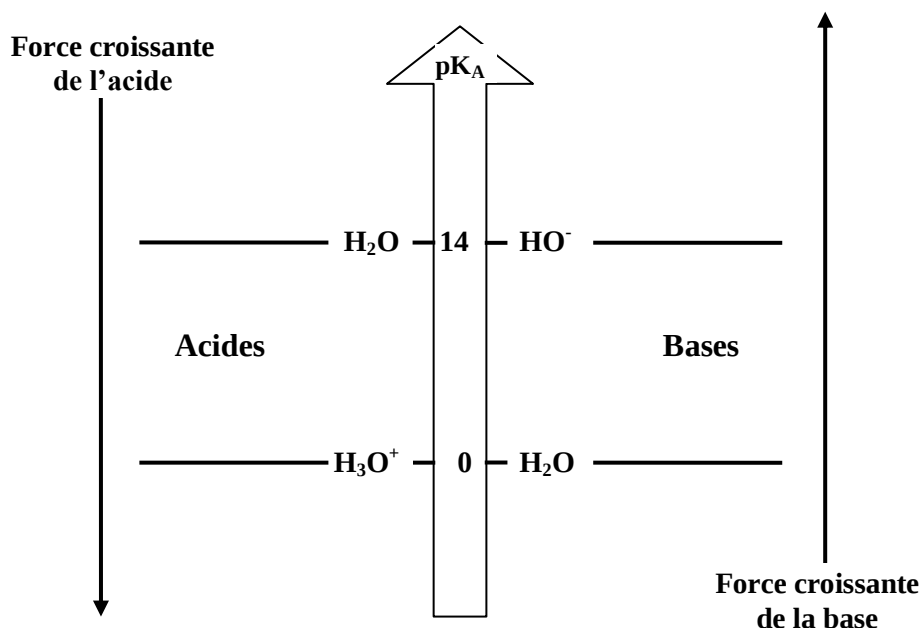
pH au quotidien	
Substance	pH approximatif
Acide chlorhydrique	0
Batterie acide	<1,0
Acide gastrique	2,0
Jus de citron	2,4
Coca cola	2,5
Jus d'orange	3,5
bière	4,5
café	5,0
thé	5,5
Pluie acide	5,6
lait	6,5
Eau pure	7,0
Salive humaine	6,5-7,4
sang	7,3-7,5
Eau de mer	8,0
savon	9,0-10,0
ammoniacque	11,5
Hydroxyde de sodium	14,0

d) Construction de l'échelle des pK_A dans l'eau

Le pK_A caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à l'accepter.

Remarque :

Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_A sont celles des pK_A des couples de l'eau. En solution aqueuse, l'acide le plus fort est l'ion H_3O^+ et la base la plus forte est l'ion HO^- .



e) Relation entre pH et pK_A

La constante d'acidité K_A d'un couple acide / base est définie par :

f) Domaines de prédominance pour un couple acido-basique quelconque

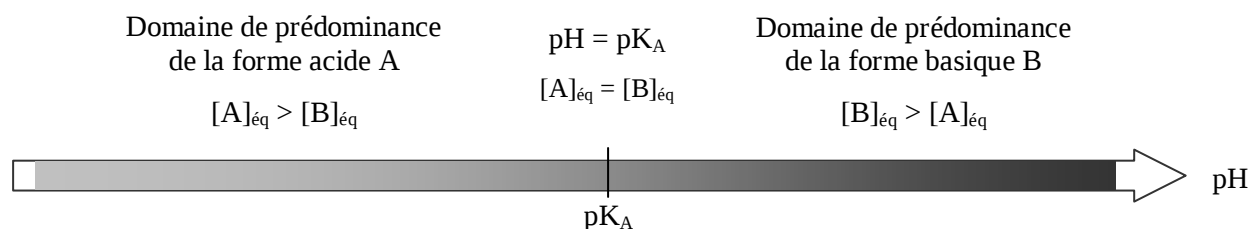
Une espèce est prédominante devant une autre espèce si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de cette autre espèce.

✓ La forme acide A prédomine sur la forme basique B si $[A]_{\text{éq}} > [B]_{\text{éq}}$

✓ La forme basique B prédomine sur la forme acide A si $[B]_{\text{éq}} > [A]_{\text{éq}}$

✓ Aucune espèce prédomine sur l'autre si $[B]_{\text{éq}} = [A]_{\text{éq}}$

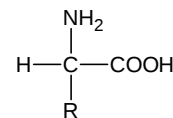
✓ Tracé du diagramme de prédominance :



V – APPLICATION A QUELQUES FAMILLES DE COUPLES ACIDO-BASIQUES FAIBLES

Les protéines constituent, après l'eau, les espèces chimiques les plus abondantes dans les cellules (20% en masse environ). Leur rôle est fondamental dans le fonctionnement de l'organisme vivant (structure, récepteur de signaux, transport de substances vers l'intérieur ou l'extérieur de la cellule, etc.). Ce sont des macromolécules constituées d'un enchaînement d'espèces chimiques appelées acides α -aminés.

Un acide α -aminé possède au moins deux groupes caractéristiques présentant des propriétés acido-basiques : un groupe carboxyle – COOH et amine – NH₂ selon la formule générale suivante:



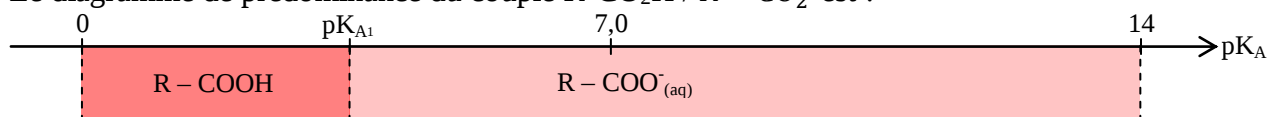
Avant de nous intéresser au diagramme de prédominance d'un acide α -aminé, étudions celui des espèces chimiques possédant un seul de ces deux groupes.

1) Acide carboxylique

Les acides carboxyliques sont en général des acides faibles. Leur base faible conjuguée, appelées ion carboxylate, présente le groupe caractéristique –CO₂⁻.

Le pK_A du couple acide carboxylique/ion carboxylate est en général compris entre 2 et 5

Le diagramme de prédominance du couple R-CO₂H / R – CO₂⁻ est :



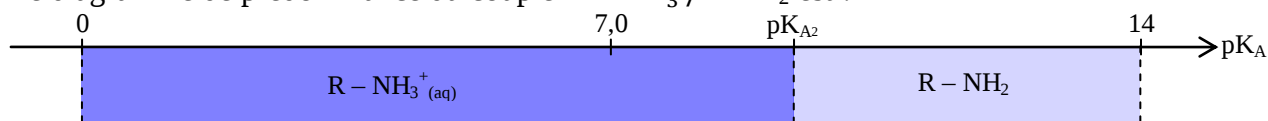
Exemples :

Acide carboxylique	Acide méthanoïque H-CO ₂ H	Acide éthanoïque CH ₃ -CO ₂ H	Acide benzoïque C ₆ H ₅ -CO ₂ H	Acide lactique CH ₃ -CH(OH)-CO ₂ H
pK _A	3,8	4,8	4,2	3,9

2) Amine

L'acide conjugué d'une amine $R-NH_2$ est appelé ion ammonium $R-NH_3^+$. Le couple ion ammonium/amine est en général un couple acide faible/ base faible dont le pK_A est compris entre 9 et 10.

Le diagramme de prédominance du couple $R-NH_3^+/R-NH_2$ est :

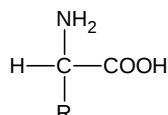


Exemples :

Amine	Méthylamine CH_3-NH_2	Diméthylamine $(CH_3)_2NH$	Triméthylamine $(CH_3)_3N$
pK_A	10,6	10,8	9,8

3) Acide α -aminés

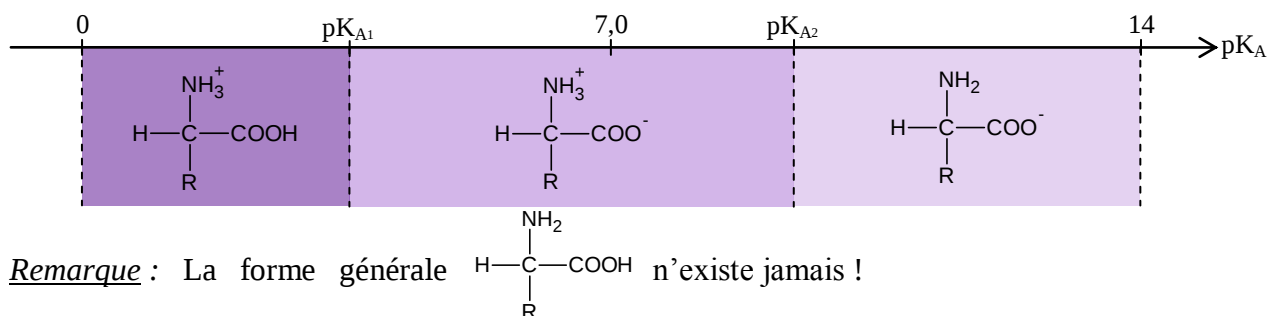
Les acides aminés ont pour formule générale :



Les propriétés acido-basiques d'un acide α -aminé sont dues au groupe :

- ✓ carboxylique : couple $R-CO_2H / R-CO_2^-$ avec un pK_{A1} proche de 2
- ✓ amino : couple $R-NH_3^+/R-NH_2$ avec un pK_{A2} proche de 10

Les acides α -aminés possédant deux groupes caractéristiques avec deux pK_A différents, le diagramme de prédominance possède 3 zones différentes :



Remarque : La forme générale $H-C(NH_2)-COOH$ n'existe jamais !

VI – IMPORTANCE DU CONTROLE DU pH

1) Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, de base ou lorsqu'on la dilue de la façon modérée.

Une solution tampon est généralement obtenue en réalisant le mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^- à des concentrations voisines. Le couple acide/base est choisi de telle sorte que son pK_A soit proche du pH de la solution que l'on souhaite obtenir.

Le pH d'une telle solution tampon s'exprime par : $pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \right)$

2) Rôle des milieux biologiques

- ✓ Dans un corps humain sain, le pH du sang est maintenu dans une plage très étroite autour de 7,4. Cette régulation est assurée par la présence de plusieurs couples acido-basiques, dissous dans le plasma sanguin, qui exercent un effet tampon : citons, en particulier, le couple $(CO_2, H_2O) / HCO_3^-$ dont le pK_A vaut 6,3 à 37° C.
- ✓ L'activité catalytique d'une enzyme est très dépendante du pH : ainsi, l'activité catalytique de trypsine est maximale à un pH voisin de 8, proche de celui du milieu intestinal, alors que celle de la pepsine est maximale dans le milieu acide de l'estomac.