
REACTIONS ACIDO-BASIQUE

L'essentiel du cours

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de deux classes de produits très importants: les acides et les bases. Nous allons étudier les équilibres acido-basiques en solution aqueuse: l'échelle d'acidité, la constante d'acidité (K_a , pK_a), le calcul de pH pour différentes solutions, le dosage acido-basique, et les indicateurs colorés.

II.1: Définition du pH

Le pH est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de la concentration des ions hydronium H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+]$$

Exemple

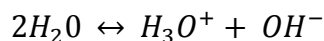
Quelle est le pH d'une solution de HCl de concentration 0,025 M.

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log[0,025] \Rightarrow \text{pH} = 1,60$$

II.2: Produit ionique de l'eau (K_e)

II.2.1: Equilibre de dissociation de l'eau

L'eau se dissocie selon l'équation suivante:



Avec la constante de dissociation K_d :

$$K_d = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

II.2.2: Produit ionique de l'eau

A partir de la constante de dissociation (K_d) de l'eau, on peut définir le produit ionique de l'eau par:

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_d \times [H_2O]^2 \Rightarrow pK_e = pH + pOH$$

Avec: $K_e = 10^{-14}$ ou $pK_e = 14$ à $25^\circ C$

Exemple:

- Calculer la concentration en OH^- à partir du pH d'une solution aqueuse à pH égal à 10.

Solution

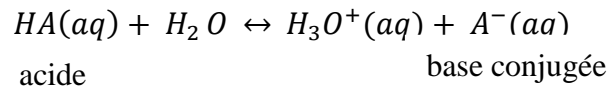
$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4} M$$

II.3: Force des acides et des bases (pKa)

II.3.1: Constante d'acidité (Ka), et de basicité (Kb)

La réaction de la dissolution d'un acide dans l'eau est la suivante:



L'expression de la constante d'acidité de l'équilibre:

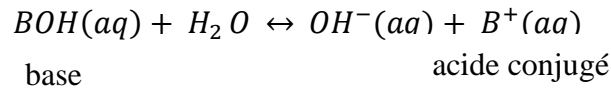
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \quad \text{II.1}$$

$$\text{Soit : } pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

Réactions acido-basique

De même une base réagit avec l'eau selon l'équilibre est suivant:



L'expression de la constante de basicité de l'équilibre:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{B}^+]}{[\text{BOH}]} \quad \text{II.2}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

Soit: $pK_b = pOH - \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$

En combinant les relations II.1 et II.2, on obtient:

$$K_a \times K_b = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

➤ Classement des acides et des bases sur une échelle de pKa

On peut classer la force des différents couples acide-base en plaçant leurs pKa sur une échelle de pH. Les pKa les plus petits correspondent aux acides les plus forts, et les pKa les plus grands correspondent aux bases les plus fortes.

Les acides plus fort que H_3O^+ ont un pKa inférieur à 0, les bases plus fortes que OH^- ont un pKa supérieur à 14.

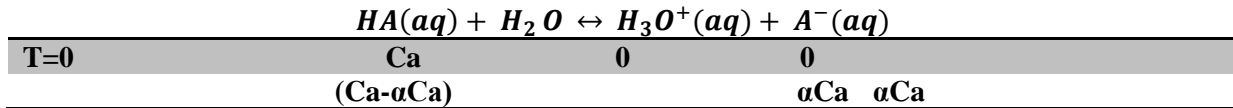
	pKa à 25 °C	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

Force croissante ↑ de la base

Force croissante ↓ de l'acide

II.3.: Coefficient de dissociation (α)

Soit α le coefficient de dissociation de l'acide faible HA de concentration initial C_a , la dissociation dans l'eau est la suivante:



Sa constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha} \dots \dots \dots (\text{Eq-II.1})$$

- $\alpha = 0 \Rightarrow$ pas de dissociation;
- $\alpha = 1 \Rightarrow$ la dissociation est complète;
- $0 \leq \alpha \leq 1 \Rightarrow$ dissociation partielle.

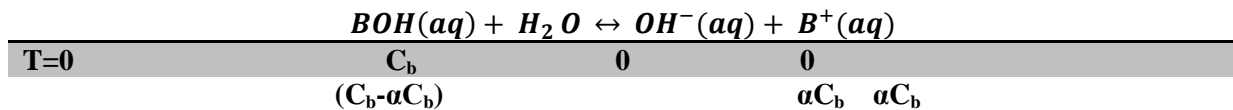
- **Cas 1:** $\alpha = 1 \Rightarrow$ acides forts, bases fortes, sels solubles;
- **Cas 2:** $0 \leq \alpha \leq 1 \Rightarrow$ acides faibles, bases faibles.

i. acides faibles

De l'équation II.1 on a:

$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \Rightarrow$ le degré de dissociation des acides faibles est valable si: $\sqrt{\frac{K_a}{C_a}} < 10^{-4}$.

ii. Bases faibles



Avec:

C_b : concentration de la base BOH initial.

Sa constante de basicité K_b :

$$K_b = \frac{[OH^-] \times [B^+]}{[BOH]} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha} \quad \text{Eq-II.2}$$

$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \Rightarrow$ le degré de dissociation des bases faibles

est valable si: $\sqrt{\frac{K_a}{C_a}} < 10^{-4}$.

II.4: Calcul du pH de solution acide ou de base

II.4.1: pH des acides forts

La dissociation des acides forts est total, leurs pKa est inférieur à 0.

Donc:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

II.4.2: pH des bases fortes

Les bases fortes ont un pKa supérieur à 14, et se dissocient totalement dans l'eau.

Donc:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

Donc:

$$\text{pH} = 14 + \log [OH^-]$$

II.4.3: pH des acides faibles

La dissociation des acides faibles est partielle, le coefficient de dissociation α est compris entre 0 et 1. $0 \leq \alpha \leq 1$

$$[H_3O^+]^2 = K_a \times C_a$$

On obtient:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

II.4.4: pH des bases faibles

La dissociation des bases faibles est faible, $0 \leq \alpha \leq 1$

On a:
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b}$$

Sachant que:
$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

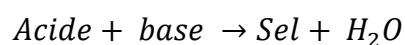
si on remplace, on obtient:
$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e K_a}{C_b}$$

Donc:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_b)$$

II.4.5: pH des sels

Un sel est un composé obtenu lors de la réaction entre un acide et une base (dosage acido-basique):



II.4.5.1: Sel d'acide fort et de base forte

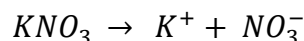
NaCl, NaBr, KCl, KI,...



Na^+, Cl^- : ne présente aucun caractère acido-basique, la solution est neutre **pH = 7**.

Exemple

Calculer le pH d'une solution de KNO_3 0,15 M.



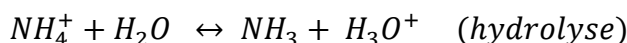
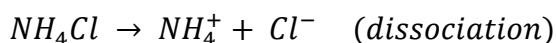
KNO_3 : électrolyte fort (dissociation totale).

K^+, NO_3^- : acide et base conjuguée de force nulle. Donc le pH est neutre.

$$pH = 7$$

II.4.5.2: Sel d'acide fort et de base faible

$NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, \dots$



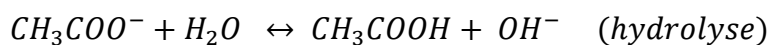
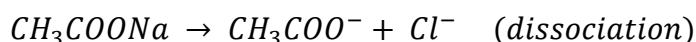
Cl^- : indifférent dans l'eau.

Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C_a))$$

II.4.5.2: Sel d'acide faible et de base forte

$CH_3COONa, NaF, HCOONa, \dots$



Na^+ : indifférent dans l'eau.

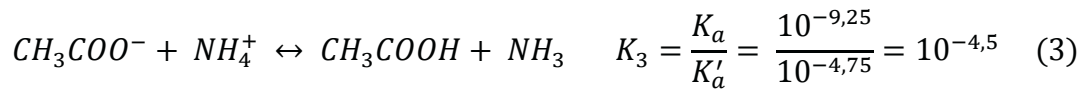
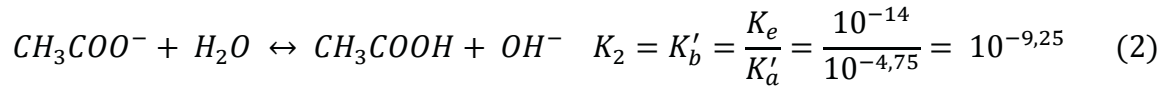
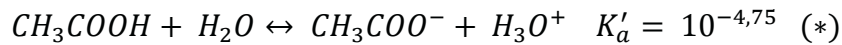
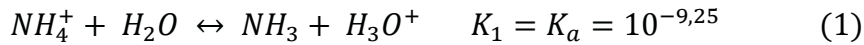
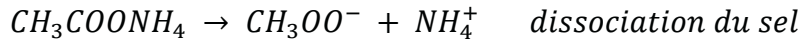
Le pH de la solution est celui de la base faible CH_3COO^- .

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$$

II.4.5.3: Sel d'acide faible et base faible:

HCOONH₄, CH₃COONH₄, NH₄F,...

Exp: soit le sel CH₃COONH₄ dans l'eau : [CH₃COONH₄] = C₀



La réaction qui se produira préférentiellement est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre, c'est la réaction (3) car K₃ est très supérieure à K₂ et K₁.



A l'équilibre:

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+] \text{ et } [CH_3COOH] = [NH_3]$$

De la réaction (1):

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]};$$

De la réaction (*):

$$K'_a = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_a \times K'_a \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \times \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times [H_3O^+]^2 = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times K'_a}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK'_a)}$$

II.4.6: pH des solutions tampons

II.4.6.1: Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

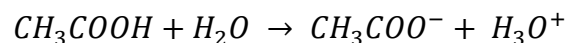
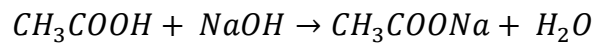
Pour calculer le pH d'une solution tampon, on utilise la formule suivante:

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Exemple:

Quel est le pH d'une solution obtenue par dissolution de 0,05 mole d'acétate de sodium dans un litre d'acide acétique 0,075 M?

Solution:



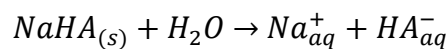
$$[CH_3COONa] = [CH_3COO^-] = 0,05 \text{ M}$$

$$pKa(CH_3COOH) = 4,7$$

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a} = 4,7 + \log \frac{0,05}{0,075} \Rightarrow pH = 4,5$$

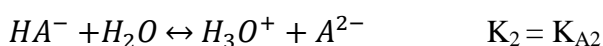
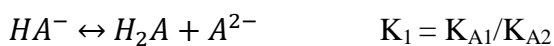
II.4.7: pH des solutions ampholytes

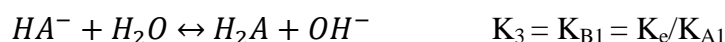
Soit la réaction de dissociation du sel NaHA comme suit:



HA^- est amphotère parcequ'il joue le rôle d'un acide dans le couple HA^-/A^{2-} , et d'une base dans le couple H_2A/HA^- .

Trois réactions de HA^- sont mises en jeu:





L'ampholyte HA^- peut participer à trois réactions:

- (1) HA^- se dismute;
- (2) HA^- est un acide;
- (3) HA^- est une base.

Lorsque la constante K_1 est nettement supérieure à K_2 et K_3 ($K_1 > 100 \cdot K_2$ et $K_1 > 100 \cdot K_3$), la réaction (1) est la réaction prépondérante: elle impose le pH de la solution.

(1) étant la réaction prépondérante, son bilan donne $[H_2A] = [A^{2-}]$.

Le produit $K_{A2} \cdot K_{A1}$ qui s'écrit:

$$K_{A2} \cdot K_{A1} = \frac{pH \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{pH \cdot [HA^-]}{[H_2A]} = \frac{pH^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

Puisque: $[H_2A] = [A^{2-}] \Rightarrow pH^2 = K_{A2} \cdot K_{A1} \Rightarrow$

Remarque: Pour un Ampholyte, le pH est indépendant de la concentration initiale.

$$pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$$

II.5: Indicateurs de pH

Les indicateurs de pH sont des acides ou des bases faibles, dont la couleur change (à cause de changement de la structure électronique) en fonction de pH, appelé zone de virage, se situe, en théorie, dans une zone de pH allant de $pK_{a \text{ ind}} - 1$ à $pK_{a \text{ ind}} + 1$, ou $pK_{a \text{ ind}} + 1$ à $pK_{a \text{ ind}} - 1$.

Un indicateur coloré est généralement noté HI (forme acide) et I^- (forme basique).

L'indicateur coloré est partiellement dissocié selon la réaction suivante:



Avec:

$$pH = pK_a + \log \frac{[I^-]}{[HI]}$$

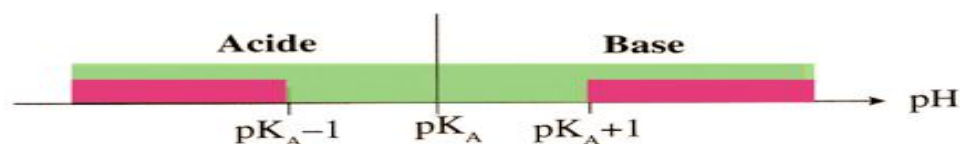
La valeur du rapport $\frac{[I^-]}{[HI]}$ variant en fonction de pH, la coloration est donc en fonction du pH du milieu:

Réactions acido-basique

- Si $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$: $[I^-] = [HI]$ l'indicateur est au point de virage;
- Si $pH > pK_A + 1$: $[I^-] > [HI]$ la solution prend la couleur de I^- ;
- Si $pH < pK_A - 1$: $[I^-] < [HI]$ la solution prend la couleur de I^- .

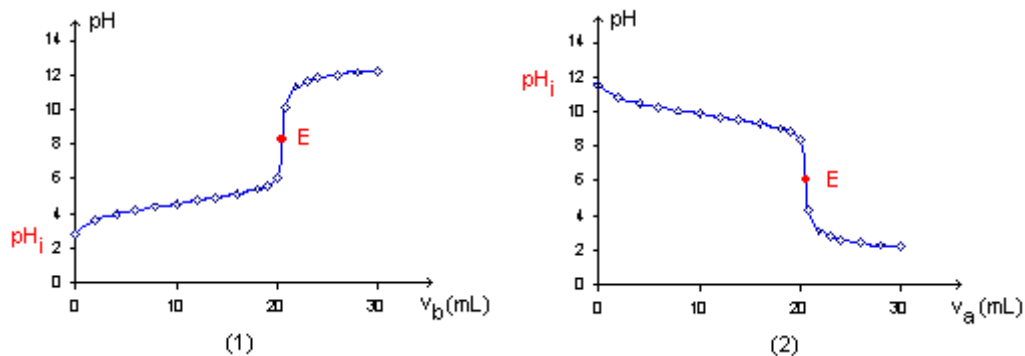
L'intervalle $[pK_A - 1, pK_A + 1]$, où aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur.

Les zones de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration:



II. 6: Dosage acido-basique

Ce type de dosage consiste à déterminer la concentration de la solution de l'acide ou bien de la base. Pour cela, on utilise une solution titrante et une solution titrée. La courbe de titrage est suivi par pH métrie.

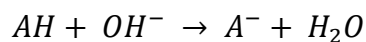


A l'équivalence E, le nombre d'équivalent-gramme de l'acide égale au nombre d'équivalent-gramme de la base. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès, après l'équivalence la solution titrante est en excès dans la solution.

L'équivalence E on peut écrire: nombre d'équivalent-gramme d'acide = nombre d'équivalent-gramme de base soit: $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$.

II.6.1: Dosage d'un acide faible (HA) par une base forte (HO⁻)

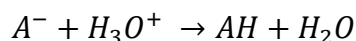
L'équation de la réaction de neutralisation est comme suit:



A l'équivalence les espèces AH et OH⁻ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A⁻. Le pH est donc supérieur à 7.

II.6.2: Dosage d'une base faible A⁻ par un acide fort H₃O⁺

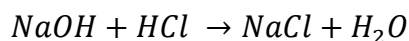
L'équation de la réaction est :



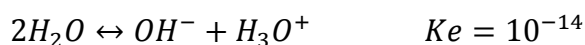
A l'équivalence les espèces A⁻ et H₃O⁺ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide faible AH. Le pH est donc inférieur à 7.

II.6.3: Dosage d'un acide fort (ou de base forte) par une base forte (ou d'acide fort)

Soit la réaction de neutralisation suivante:



NaCl: est un sel, il va pas changer le pH de la solution.



$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7.$$

Conclusion

Les sels d'acides forts et de bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH de la solution (la solution reste neutre).