

CHAPITRE 5 : LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

1 L'échelle de pH

1.1 Définition

Le pH (potentiel hydrogène) est une grandeur qui donne une information sur la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$. C'est une grandeur sans unité. Le pH est lié à la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$ par la relation :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

1.2 La mesure du pH

Le pH d'une solution se mesure à l'aide :

- d'un pH-mètre pour une mesure précise
- de papier pH pour une estimation grossière

1.3 Le pH d'une solution

Le pH d'une solution est compris entre 0 et 14.

- Si $pH < 7$, la solution est acide.
- Si $pH = 7$, la solution est neutre.
- Si $pH > 7$, la solution est basique.

2 Acides et bases

2.1 Définitions

- Un acide de Brønsted, noté AH, est une espèce chimique susceptible de céder au moins un proton H^+ . On peut donc écrire :

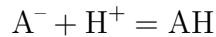


Un monoacide pourra céder un proton H^+ . Un polyacide pourra céder plusieurs protons H^+ .

Exemples :

- L'acide éthanoïque CH_3COOH est un monoacide car il peut céder un proton H^+ .
- L'acide sulfurique H_2SO_4 est un polyacide car il peut céder deux protons H^+ .

- Une base de Brønsted, notée A^- est une espèce chimique susceptible de capter au moins un proton H^+ . On peut donc écrire :



Une monobase pourra capter un proton H^+ . Une polybase pourra capter plusieurs protons H^+ .

Exemples :

- L'ammoniaque NH_3 est une monobase car elle peut capter un proton H^+ .
- L'ion carbonate CO_3^{2-} est une polybase car elle peut capter deux protons H^+ .

2.2 Couples acide/base

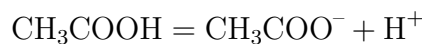
Les deux espèces chimiques AH et A^- sont dites conjuguées et forment un couple acide/base noté : AH/A^-

A ce couple acide/base est associé une demi-équation acido-basique notée :



Exemple : Les deux espèces chimiques acide éthanóique (CH_3COOH) et ion éthanóate (CH_3COO^-) forment un couple acide/base (CH_3COOH/CH_3COO^-).

La demi-équation acido-basique associée est :



3 Réaction acide-base en solution aqueuse

3.1 Définition

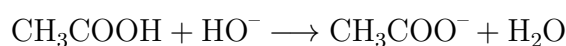
Une réaction acido-basique fait intervenir deux couples acide/base. L'acide d'un couple libère un proton H^+ pour le céder à la base de l'autre couple. C'est un transfert de proton H^+ .

Exemple : Réaction entre l'acide éthanóique (CH_3COOH) et l'ion hydroxyde (HO^-). Ces deux espèces appartiennent aux couples acide/base suivants : CH_3COOH/CH_3COO^- et H_2O/HO^- .

On a les demi-équations acide/base suivantes :



On additionne les demi-équations (1) et (2) et on obtient la réaction acide-base suivante :



3.2 Cas particulier de l'eau

L'eau est à la fois un acide et une base qui intervient dans deux couples acide-base. Elle est base dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

On a les demi-équations acide/base suivantes :



On additionne les demi-équations (1) et (2) et on obtient la réaction acide-base suivante :



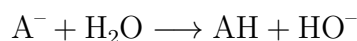
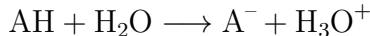
Cette réaction est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau. Elle est caractérisée à 25 °C par une constante K_e appelée produit ionique de l'eau. Le produit ionique K_e est défini par la relation suivante :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

4 L'équilibre acido-basique

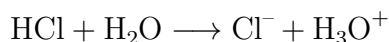
4.1 Acides forts et bases fortes

Les acides forts ou les bases fortes sont des acides ou des bases pour lesquels la réaction avec l'eau est totale. Les acides forts ou les bases fortes se dissocient totalement dans l'eau selon les réactions suivantes :



Exemples :

— L'acide chlorhydrique est un acide fort qui est complètement dissocié par l'eau

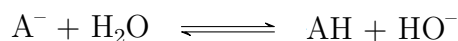
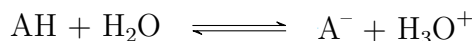


— L'ion méthanolate est une base forte qui est complètement dissociée par l'eau



4.2 Acides faibles et bases faibles

Les acides faibles ou les bases faibles sont des acides ou des bases pour lesquels la réaction avec l'eau n'est pas totale. Les acides faibles ou les bases faibles ne se dissocient pas totalement dans l'eau. Cela conduit à un équilibre et on utilisera une double flèche pour l'écriture de l'équation chimique :



Exemples :

- L'acide éthanoïque est un acide faible, il n'est pas complètement dissocié par l'eau :



- L'ammoniac est une base faible qui n'est pas complètement dissociée par l'eau :



4.3 La constante d'équilibre acido-basique (ou constante d'acidité)

La constante d'acidité notée K_a est une constante qui caractérise la réaction de dissociation d'un acide faible AH dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La constante d'acidité liée à l'équilibre précédent est donnée par la relation :

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

4.4 Echelle des pK_a

On utilise aussi le pK_a du couple AH/A⁻ donnée par la relation :

$$pK_a = -\log K_a \text{ donc } K_a = 10^{-pK_a}$$

Les valeurs de pK_a sont comprises dans l'intervalle $0 \leq pK_a \leq 14$

Exemples :

- Couple CH₃COOH/CH₃COO⁻ : $pK_a = 4,8$
- Couple HCOOH/HCOO⁻ : $pK_a = 3,8$

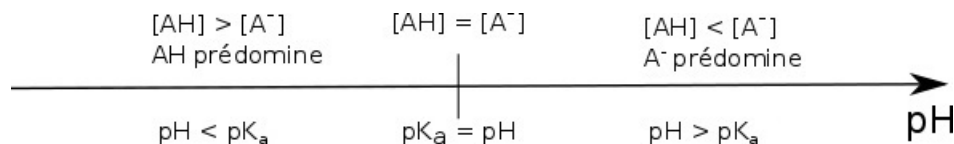
L'acide méthanoïque HCOOH est un acide plus dissocié dans l'eau que l'acide éthanoïque CH₃COOH.

Remarques :

- Plus la valeur du pK_a est petite, plus l'acide du couple AH/A⁻ est fort.
- Plus un acide est fort plus il sera dissocié dans l'eau.

4.5 Domaine de prédominance des espèces chimiques

Le domaine de prédominance d'une espèce est le domaine de pH pour lequel cette espèce est en quantité majoritaire. Pour représenter les domaines de prédominances, on utilise des diagrammes de prédominance.



- La forme acide AH est prédominante lorsque $pH < pK_a$
- La forme basique A⁻ est prédominante lorsque $pH > pK_a$

5 Coefficient de dissociation d'un acide faible

5.1 Définition

Le coefficient de dissociation d'un acide, noté α est donné par la formule :

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$: concentration des ions H_3O^+ dans la solution en fin de réaction

C : concentration de l'acide avant sa réaction avec l'eau

- Le coefficient de dissociation α est une grandeur comprise entre 0 et 1.
- Plus un acide est fort, plus le coefficient de dissociation est élevé.
- $\alpha = 1$, correspond à un acide totalement dissocié, donc fort.

5.2 Effet de dilution sur le coefficient de dissociation d'un acide faible

Le coefficient de dissociation d'un acide faible augmente lorsqu'on dilue cet acide.

Plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié. Son comportement se rapproche alors de celui d'un acide fort.

6 Les solutions tampons

6.1 Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lors

- d'une dilution modérée
- de l'ajout d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

Remarque : La notion de solution tampon est très importante en biochimie où un grand nombre de composés (cellules, enzymes, ...) ne peuvent exister que dans une très faible zone de pH.

6.2 Réalisation d'une solution tampon

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange équimolaire ou quasi équimolaire d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- . Le pH de la solution obtenue est alors proche du pK_a du couple AH/A^- .

Exemple : On souhaite préparer une solution tampon de $\text{pH} = 5$.

Il faut pour cela choisir un couple acide/base faible dont le pK_a est voisin du "pH tamponné".

Dans ce cas, le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ peut convenir car son pK_a est de 4,8.

La solution tampon sera réalisée en mélangeant un volume V d'une solution d'acide éthanóique (CH_3COOH) de concentration C avec le même volume V d'une solution contenant des ions éthanóate (CH_3COO^-) de même concentration C .

7 Dissolution de dioxyde de carbone en solution aqueuse

7.1 Différentes espèces provenant de la dissolution du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un gaz qui peut se dissoudre dans l'eau. En fonction de la valeur du pH, il peut se trouver sous trois formes :

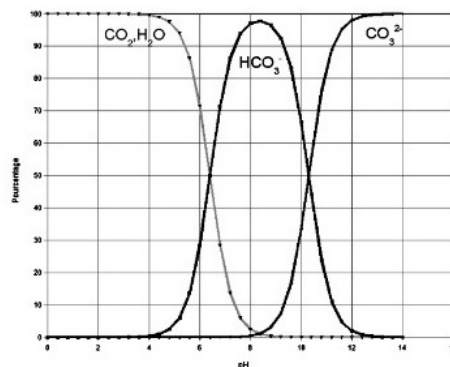
- acide carbonique : $\text{CO}_{2\text{aq}}$ noté également $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
- ion hydrogénocarbonate : HCO_3^-
- ion carbonate : CO_3^{2-}

Ces trois espèces forment deux couples acide/base :

- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$
- $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

Remarque : L'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est une espèce qui est un acide dans un couple et une base dans un autre couple. L'ion hydrogénocarbonate est un ampholyte, c'est une espèce amphotère.

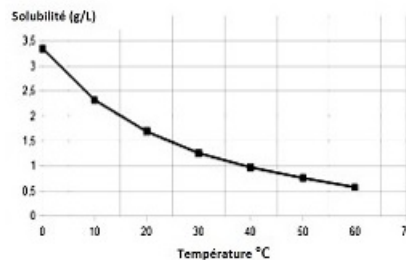
Le diagramme ci-dessous donne les concentrations des différentes espèces, provenant du CO_2 dissous, en fonction du pH.



7.2 La solubilité du dioxyde de carbone

La solubilité en dioxyde de carbone (CO_2) dissous sous forme de gaz dans l'eau dépend de la pression et de la température.

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau diminue lorsque la température augmente.



Remarque : Les océans, mers, fleuves "absorbent" environ un tiers du dioxyde de carbone rejeté dans l'atmosphère par les activités humaines. Mais aujourd'hui, à cause du réchauffement climatique, ils sont de moins en moins efficaces car ils absorbent moins de dioxyde de carbone. (La solubilité du dioxyde de carbone diminue lorsque la température augmente.)