

Chapitre 2

Acides et bases

Le classement des acides et des bases en deux familles a été étudié en classe de 1^{ère}STL SPCL : les acides forts ou faibles et les bases fortes ou faibles suivant qu'ils réagissent partiellement ou totalement avec l'eau.

1. pH des solutions d'acide ou de base

1.1. pH d'une solution aqueuse d'acide fort

Le pH d'une solution d'acide fort de concentration en soluté apporté C_{AH} est :

$$\text{pH} = -\log C_{AH}$$

1.2. pH d'une solution aqueuse de base forte

Le pH d'une solution de base forte de concentration en soluté apporté C_b est :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_b$$

avec K_e : produit ionique de l'eau dont la valeur dépend de la température et $\text{pK}_e = -\log K_e = 14,0$ à 25 °C

1.3. pH d'une solution tampon

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻ dont les concentrations sont telles que le $\text{pH} \in [\text{pK}_a - 1 ; \text{pK}_a + 1]$

Le pouvoir tampon sera maximal pour un mélange équimolaire d'acide AH et de base conjuguée A⁻

$$[\text{A}^-]_f = [\text{AH}]_f \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

On note $[...]_f$: concentration de l'espèce considérée à l'état final, lorsque le système chimique n'évolue plus.

2. Constante d'acidité pour un acide faible

2.1. Définition

Soit un acide faible AH qui réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A⁻ est notée K_a .

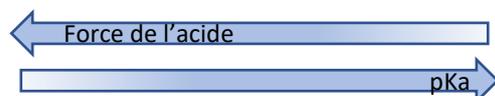
$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$$

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

$$\text{pK}_a = -\log K_a \quad \text{soit } K_a = 10^{-\text{pK}_a}$$

2.2. Lien entre pKa et force de l'acide

Plus la constante d'acidité K_a d'un couple AH/A^- est grande, plus le pKa est petit et plus l'acide AH est fort.



Exemple 1: Couple CH_3COOH / CH_3COO^- : $pK_a = 4,8$

Couple $HCOOH / HCOO^-$: $pK_a = 3,8$

L'acide méthanoïque $HCOOH$ est un acide plus fort que l'acide éthanoïque CH_3COOH .

Exemple 2 : Pour les couples de l'eau :

- Pour le couple H_3O^+ / H_2O $K_{a1} = 1,0$ et $pK_{a1} = 0,0$
- Pour le couple H_2O / HO^- $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ et $pK_{a2} = 14$

2.3. Lien entre le pH et le pKa d'un couple

Le pH d'une solution contenant un acide faible AH et sa base conjuguée A^- est lié au pKa du couple AH/A^- par la relation d'Henderson-Hasselbalch qui découle de la définition la constante d'acidité K_a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

Démonstration :

$$K_a = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \quad \text{donc : } pK_a = -\log K_a = -\log \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \quad \text{soit } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

- Si $pH = pK_a$, $[A^-]_f = [AH]_f$: les espèces acide et basique ont la même concentration en solution.
- Si $pH < pK_a$, $[A^-]_f < [AH]_f$: l'espèce acide prédomine.
- Si $pH > pK_a$, $[A^-]_f > [AH]_f$: l'espèce basique prédomine.

3. Coefficient de dissociation d'un acide faible

3.1. Définition

On utilise le coefficient de dissociation α pour décrire l'état d'avancement à l'équilibre des réactions chimiques.

On considère l'introduction d'un acide faible AH (de concentration initiale C_0) dans l'eau.

On définit α (sans unité) par :

$$\alpha = \frac{[A^-]_f}{C_0}$$

Il est équivalent de définir α comme le rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initiale.

3.2. Influence du pKa sur α

Pour deux acides faibles de même concentration, le coefficient de dissociation α sera plus élevé pour l'acide le plus fort, donc celui qui a le pKa le plus petit.

3.3. Influence de la dilution sur α

Pour un acide faible, le coefficient de dissociation α sera plus élevé si l'acide est plus dilué, donc si sa concentration est plus faible.

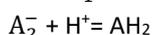
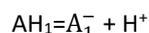
4. Réaction acide-base

4.1. Définition

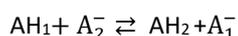
Une réaction acide-base met en jeu un transfert de proton H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, pour former leurs espèces conjuguées respectives.

Pour écrire l'équation de la réaction, on utilise les demi-équations pour schématiser les transformations dans le sens où elles se produisent, puis on les combine.

On note deux couples acide-base AH_1/A_1^- et AH_2/A_2^- . Lors du mélange d'une solution d'un **acide** AH_1 avec une solution de **base** A_2^- ,

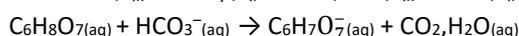


il se produit la réaction d'équation :



Exemple : Les boissons gazeuses « dégagent » rapidement lorsqu'on ajoute une rondelle de citron. Ce phénomène s'explique par une réaction acide-base entre l'acide citrique $C_6H_8O_7$ provenant du citron et les ions hydrogencarbonate HCO_3^- présents dans la boisson.

Les deux couples impliqués sont : $C_6H_8O_7(aq)/C_6H_7O_7^-(aq)$ et $CO_2, H_2O(aq)/HCO_3^-(aq)$ et l'équation de réaction s'écrit :

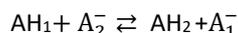


L'acide carbonique CO_2, H_2O se décompose en eau et en dioxyde de carbone qui se dégage sous forme de bulle.

4.2. Constante d'équilibre d'une réaction acide-base

Soit les couples HA_1/A_1^- et HA_2/A_2^- . Les constantes d'acidité de ces couples sont respectivement K_{a1} et K_{a2} .

Lors du mélange d'une solution de HA_1 avec une solution de A_2^- il se produit la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction est : $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$

Démonstration :

$$K = \frac{[A_1^-]_f \times [HA_2]_f}{[HA_1]_f \times [A_2^-]_f} = \frac{[A_1^-]_f \times [HA_2]_f \times [H_3O^+]_f}{[HA_1]_f \times [A_2^-]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

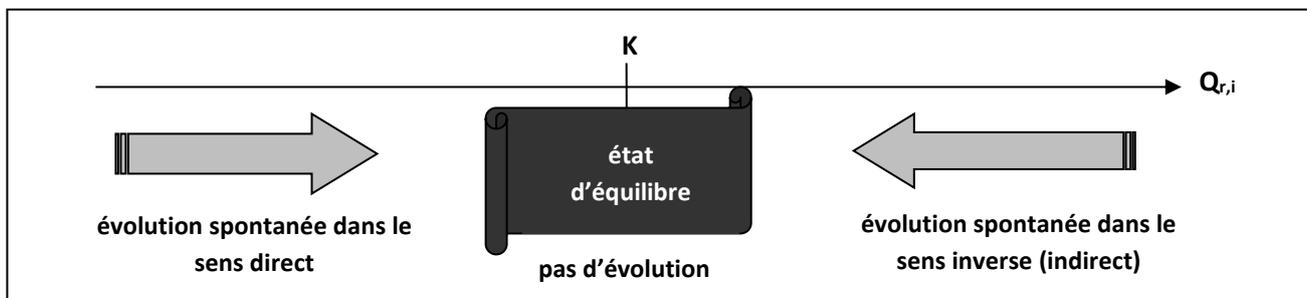
4.3. Sens d'évolution spontanée

Un système chimique évolue spontanément si le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ est différent de la constante d'équilibre K . Par contre, il n'évolue pas si $Q_{r,i} = K$.

Le sens spontané de l'évolution d'un système chimique est celui au cours duquel la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K : un système chimique évolue donc spontanément vers l'état d'équilibre.

Pour permettre cette évolution, la réaction peut se faire en sens direct (de gauche à droite) ou indirect (de droite à gauche).

- Si $Q_{r,i} < K$: le système évolue spontanément dans le sens direct.
- Si $Q_{r,i} > K$: le système évolue spontanément dans le sens inverse indirect.
- Si $Q_{r,i} = K$: le système est à l'équilibre à l'état initial et il n'évolue pas.



5. Titrages acide-base

Titre ou doser un soluté en solution permet de déterminer sa concentration molaire. Lors d'un titrage acide-base, la réaction support est une réaction acide-base.

5.1. Détermination de l'équivalence lors d'un titrage pH-métrique

Lors d'un dosage pH-métrique, on mesure le **pH** de la solution (avec un pH-mètre étalonné) au fur et à mesure de l'addition d'un volume **V** de réactif titrant. On cherche à repérer l'**équivalence** du titrage.

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange dans les proportions stœchiométriques entre les réactifs titrant et titré.

Pour un titrage pH-métrique, l'équivalence est repérée par une forte variation de pH sur le graphe $\text{pH} = f(V)$.

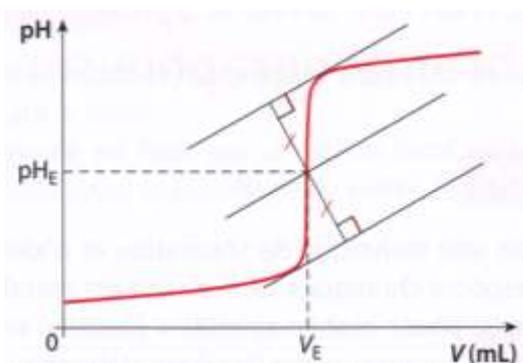
Il faut alors déterminer le volume de **solution titrante versé à l'équivalence V_E** , appelé **volume équivalent** ou **volume à l'équivalence**.

On utilise pour cela :

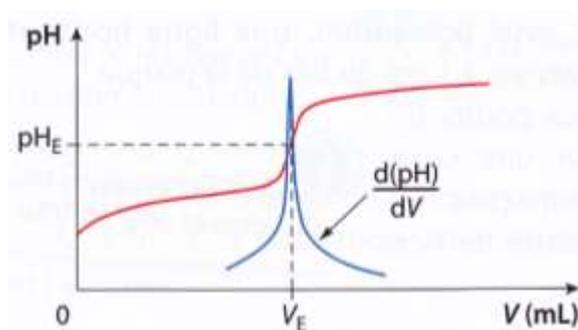
la méthode des tangentes :

ou

la méthode de la dérivée



à



On appelle le point équivalent ou point d'équivalence le point de coordonnées (V_E, pH_E) .

5.2. Titrage colorimétrique

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

Pour des réactions acido-basiques, dans le cas où le réactif titrant, le réactif à titrer et les produits de la réaction sont incolores, on introduit un **indicateur coloré de pH**. Il modifie la couleur de la solution à titrer avant et après équivalence.

Un indicateur coloré de pH est un couple acide/base dont la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur. Il est caractérisé par une zone de changement de couleur (autour du pKa du couple), appelée zone de virage. Il doit être ajouté en petite quantité puisqu'il a des propriétés acido-basiques qui pourraient fausser le titrage.

Exemple d'indicateurs colorés acido-basiques :

Indicateur coloré	Forme acide	Zone de virage	Forme basique	pKa
Jaune de méthyle		2,9-4,0		3,3
Vert de bromocrésol		3,8-5,4		4,7
Bleu de bromothymol		6,0-7,6		7,0
Phénolphtaléine		8,2-10		9,4
Jaune d'alizarine R		10,1-12		11

Le choix d'un indicateur coloré pour un titrage acide/base nécessite de connaître sa zone de virage et de disposer de la courbe de titrage pH-métrique.

Pour qu'un indicateur coloré soit utilisable lors d'un titrage acide-base, il faut que sa zone de virage encadre le pH à l'équivalence (pH_E)

5.3. Titrages directs et indirects

- Un titrage **direct** ne nécessite qu'**une seule transformation chimique** pour déterminer la concentration de l'espèce chimique dosée.
- Un titrage **indirect** nécessite **deux transformations chimiques** :
 - La première transformant l'espèce chimique à titrer : réaction de l'espèce A à doser avec une espèce intermédiaire B en excès, (ce qui permet de faire réagir la totalité des constituants chimiques A) .
Considérons la réaction suivante $aA + bB \rightarrow cC + dD$
 - La seconde transformation permettant de repérer l'équivalence : dosage par un réactif E (de concentration connue) de l'un des produits de la première réaction (C ou D) ; ou de l'excès de B restant après la première transformation.