



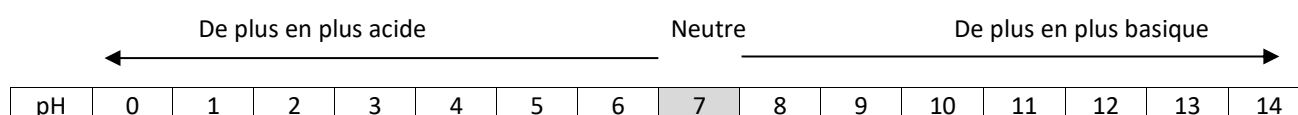
Fiche de synthèse n°3

Acides, bases et réactions acido-basiques

1. Acidité et basicité

1.1. Solutions acides et basiques.

Une solution aqueuse est considérée comme acide si son pH est inférieur à 7. Elle est considérée comme basique si son pH est supérieur à 7. (Pour $pH = 7$, on parle de solution à pH neutre)



Lors de la dilution d'une solution acide ou basique, le pH se rapproche toujours du pH neutre : $pH = 7$.

Pour une solution acide, le pH va donc augmenter et pour une solution basique le pH va diminuer.

1.2. Calcul et mesure du pH d'une solution aqueuse.

Le pH est directement lié à la concentration des ions hydronium (ou oxonium) H_3O^+ dans la solution. Le pH est une grandeur sans dimension. Il est défini par :

$$pH = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Remarque : quand la concentration $[H_3O^+]$ augmente alors le pH diminue et inversement.

Expérimentalement, on peut évaluer le pH d'une solution à l'aide du « **papier pH** » ou le mesurer à l'aide d'un **pH-mètre**.

2. Couples acide/base

2.1. Définitions d'un acide et d'une base selon Brønsted

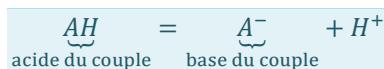
Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder** un proton H^+ .

Une **base** est une espèce chimique capable de **capter** un proton H^+ .

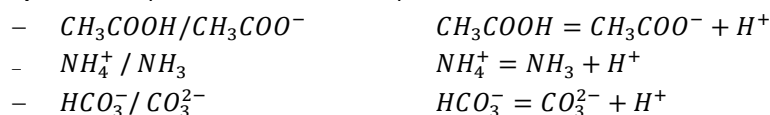
2.2. Couple acide / base et sa demi-équation

Deux espèces chimiques forment un **couple acide-base** si l'une peut se transformer en l'autre en échangeant un proton H^+ .

On associe à un couple acide/base une demi-équation de la forme :



Exemples de couples avec leurs demi-équations :





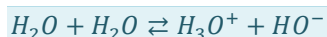
2.3. Couples de l'eau

La molécule d'eau a la propriété de pouvoir céder ou capter un proton H^+ . Elle peut donc jouer les rôles d'acide ou de base. On dit que l'eau est une molécule **amphotère** : elle appartient à deux couples acide/base dont elle est respectivement la forme acide et basique :

- Couple H_2O/HO^- $H_2O = HO^- + H^+$ couple dont l'eau est la forme acide
- Couple H_3O^+/H_2O $H_3O^+ = H_2O + H^+$ couple dont l'eau est la forme basique

2.4. Autoprotolyse de l'eau

Les molécules d'eau pouvant jouer à la fois les rôles d'acides et de bases, elles peuvent échanger leur proton H^+ entre elles. Cette transformation chimique s'appelle **l'autoprotolyse de l'eau** et a pour équation :



Le symbole \rightleftharpoons indique que cette réaction est non totale : c'est un équilibre chimique.

Produit ionique de l'eau

L'autoprotolyse de l'eau est caractérisée par le produit ionique de l'eau défini par le produits des concentrations en ions hydroxyde et oxonium à l'état final :

$$K_e = [H_3O^+]_f [HO^-]_f$$

Propriété importante du produit ionique :

Le produit ionique de l'eau K_e ne dépend que de la température. Il est indépendant des espèces chimiques dissoutes et de leurs concentrations.

Un cas particulier à connaître : l'eau pure à 25°C

On parle d'« eau pure » lorsque l'autoprotolyse de l'eau est le seul équilibre réalisé.

Lorsque la température vaut 25°C, le produit ionique de l'eau vaut : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Or l'équation de l'autoprotolyse de l'eau montre que :

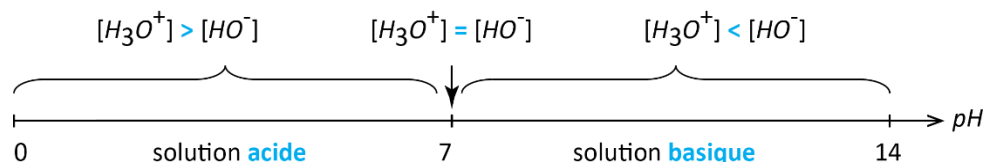
$$\begin{aligned} n_f(HO^-) &= n_f(H_3O^+) \\ [HO^-]_f &= [H_3O^+]_f \end{aligned}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} K_e &= [H_3O^+][HO^-] \\ &= [H_3O^+]^2 \end{aligned}$$

Et donc :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{K_e} \\ &= \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} \\ &= 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ pH &= 7,0 \end{aligned}$$



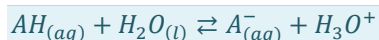


3. Acides et bases en solution aqueuse

3.1. Acides forts et acides faibles

La réaction de l'acide avec l'eau

Un acide (que nous noterons « AH ») réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



Remarque : cette équation permet d'expliquer que l'ajout d'une espèce acide fasse baisser le pH d'une solution, puisque la réaction entre l'acide et l'eau produit des ions H_3O^+ .

Acides forts et acides faibles

Lorsque la réaction entre l'acide et l'eau est **totale**, on dit que l'acide est **fort**.

Lorsque la réaction entre l'acide et l'eau est **équilibrée**, on dit que l'acide est **faible**.

Exemples d'acides forts (à connaître) :

- L'acide chlorhydrique : $HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+ + Cl^-_{(aq)}$
- L'acide nitrique : $HNO_{3(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-_{(aq)}$
- L'acide sulfurique : $H_2SO_{4(l)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}_{(aq)}$ attention l'acide sulfurique est un **diacide** !

Exemple d'acides faibles (à connaître) :

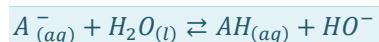
- Les acides carboxyliques : $R - COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + R - COO^-_{(aq)}$
- L'ion ammonium : $NH_4^+ + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3_{(aq)}$
- Le dioxyde de carbone : $\underbrace{CO_2, H_2O}_{CO_2 \text{ dissous}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-_{(aq)}$
- L'acide phosphorique : $H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-_{(aq)}$

3.2. Bases fortes et bases faibles

Les définitions concernant les bases fortes ou faibles sont analogues à celles concernant les acides : elles s'appuient sur la réaction d'une base avec l'eau.

La réaction d'une base avec l'eau

Une base (que nous noterons « A⁻ ») réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



Remarque : cette équation permet d'expliquer que l'ajout d'une espèce basique augmente le pH d'une solution. En effet : la réaction ci-dessus produit des ions HO^- . Or l'autoprotolyse de l'eau assure que le produit $[HO^-][H_3O^+]$ soit constant : il s'ensuit une diminution de $[H_3O^+]$ soit une augmentation du pH.

Bases fortes et bases faibles

Lorsque la réaction entre la base et l'eau est **totale**, on dit que la base est **forte**.

Lorsque la réaction entre la base et l'eau est **équilibrée**, on dit que la base est **faible**.

Exemples de bases fortes (à connaître) :

- La soude ou hydroxyde de sodium : $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
- La potasse ou hydroxyde de potassium : $KOH_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

Exemples de bases faibles (à connaître) :

- L'ammoniac : $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
- L'ion carbonate : $CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
- L'ion phosphate : $PO_4^{3-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$



4. pKa d'un couple acide/base et domaines de prédominance

4.1. Définition du pKa

Lorsqu'un acide faible est en solution aqueuse, la forme acide du couple AH et sa forme basique A^- coexistent en solution puisque la réaction entre l'acide et l'eau écrite au paragraphe 3.1 n'est pas totale. On définit alors le pKa du couple :

Le pKa d'un couple acide/base est la valeur du pH de la solution dans laquelle les formes acide et basique du couple ont la même concentration. On peut écrire cela sous la forme synthétique :

$$pH = pKa \Leftrightarrow [AH]_f = [A^-]_f$$

Propriété importante du pKa :

Pour un couple donné, pKa ne dépend que de la température. pKa est indépendant des espèces chimiques dissoutes et de leurs concentrations.

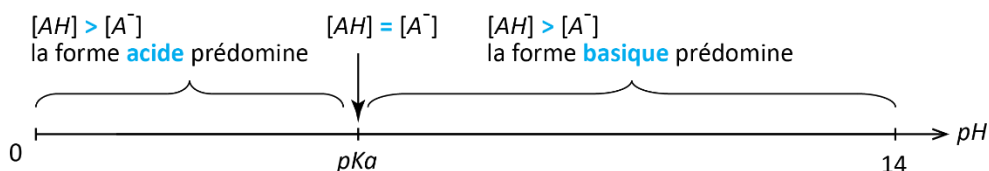
Remarque : cas d'un acide fort

Si l'acide est fort, AH est entièrement consommé quel que soit le pH de la solution, pKa n'est donc pas défini.

4.2. Domaines de prédominance

Pour un couple acide/base faible une solution aqueuse, on a vu que la forme acide AH et la forme basique A^- coexistent en solutions. C'est la pH de la solution qui détermine laquelle de ces deux formes prédomine sur l'autre (prédominer signifie : avoir la concentration la plus élevée).

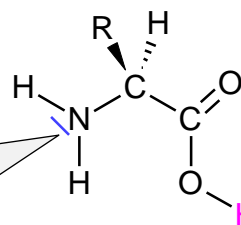
Ceci peut être résumé au moyen d'un diagramme de prédominance :



Exemple des acides α -aminés :

Les acides α -aminés sont des molécules possédant une fonction acide carboxylique (groupe $-COOH$) et une fonction amine (groupe $-\bar{N}H_2$). Or le groupe carboxyle confère à la molécule un caractère acide, tandis que le groupe amino lui confère un caractère basique :

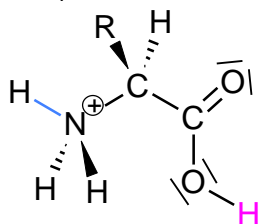
Ce doublet non liant fait de l'atome d'azote qui le porte un site accepteur de proton, ce qui confère à la molécule un caractère basique.



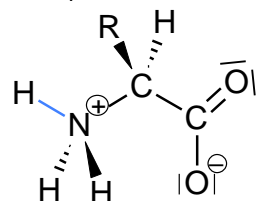
Ce proton est faiblement lié à l'atome d'oxygène vu l'électronégativité de ce dernier. Il peut donc être cédé, ce qui confère un caractère acide à la molécule.

En solution aqueuse, un acide α -aminé existe donc sous trois formes :

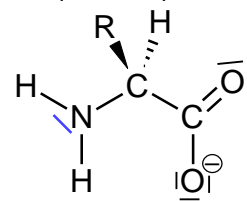
La forme la plus acide :



La forme amphotère :



La forme la plus basique :

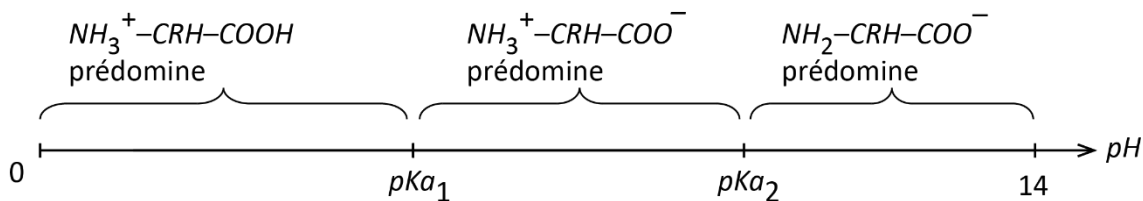




L'acide α -aminé appartient donc à deux couples ayant chacun un pK_a :

- couple 1 : $H_3N^+ - CRH - COOH / H_2N^+ - CRH - COO^-$
- couple 2 : $H_2N^+ - CRH - COO^- / H_2N - CRH - COO^-$

Le diagramme de prédominance en solution comporte donc trois domaines :



5. Solutions tampons

Une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH

- malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base
- malgré une dilution.

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Le pH de la solution tampon obtenue est alors proche du pK_a du couple.

Remarque : le sang est une solution tampon naturelle. Son pH est quasiment constant ($pH_{\text{sang}} = 7,4$).