

Réactions acido-basiques

Les notions abordées dans ce chapitre :

- Propriétés des acides et des bases
- Réactions acido-basiques
- Réactions des acides et des bases avec l'eau
- Réactions entre les acides et les bases
- Notions de pH en solution aqueuse
- Domaine de prédominance des acides et des bases dans l'eau
- Calcul de pH en solution aqueuse
- Dosages par neutralisation

Plan

1 – Acides et bases

2 – Les réactions acido-basiques

3 - pH en solution aqueuse

4 – Applications aux dosages des acides et des bases

Ce que vous saurez faire à l'issue de ce chapitre:

- Ecrire la réaction d'un acide et d'une base avec l'eau
- Déterminer la forme majoritaire d'un couple acide/base en solution en fonction des conditions de pH
- Calculer le pH d'une solution d'acide ou de base
- Décrire dans quel sens évolue une réaction acido-basique
- Interpréter une courbe de dosage par neutralisation

UN ACIDE, UNE BASE, C'EST QUOI ?

Définition d'un acide selon Bronsted :

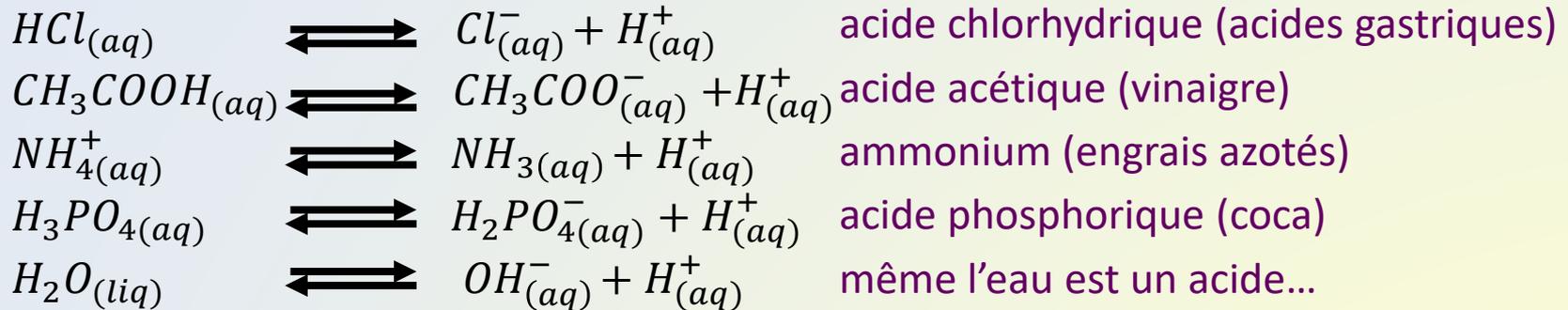
Un acide est une **entité chimique** susceptible de libérer un ou plusieurs protons (H^+)

Définition d'une base selon Bronsted :

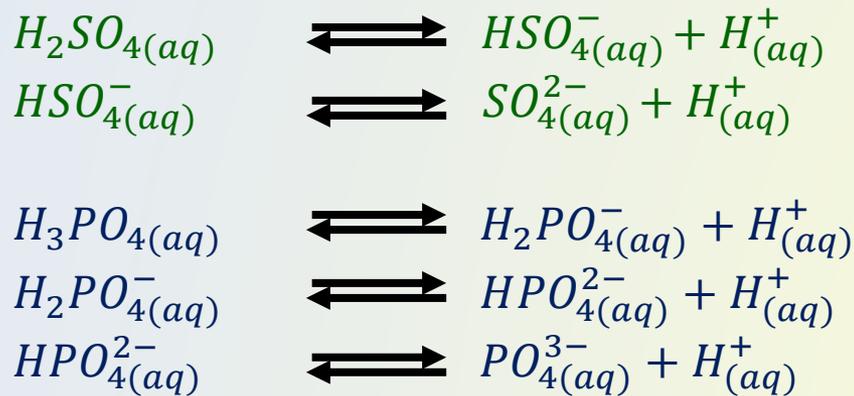
Une base est une **entité chimique** susceptible de capter un ou plusieurs protons (H^+)

- **Entité chimique** : espèce moléculaire ou espèce ionique
- **Susceptible** : le caractère acide/basique ne se manifeste pas nécessairement

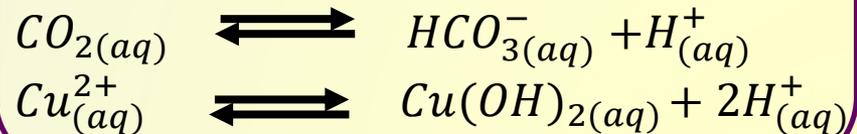
EXEMPLES D'ACIDES SELON BRONSTED



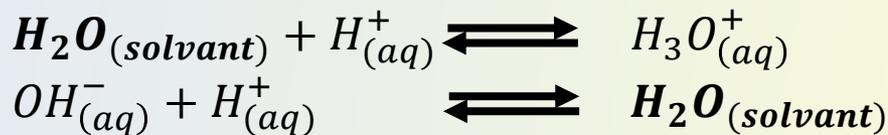
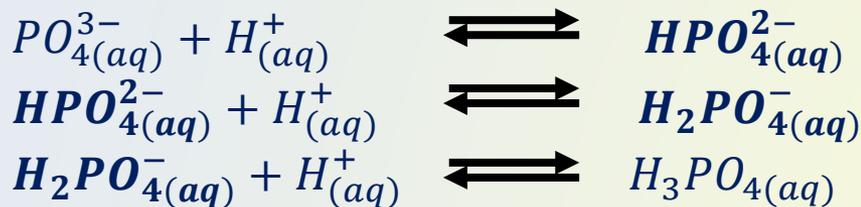
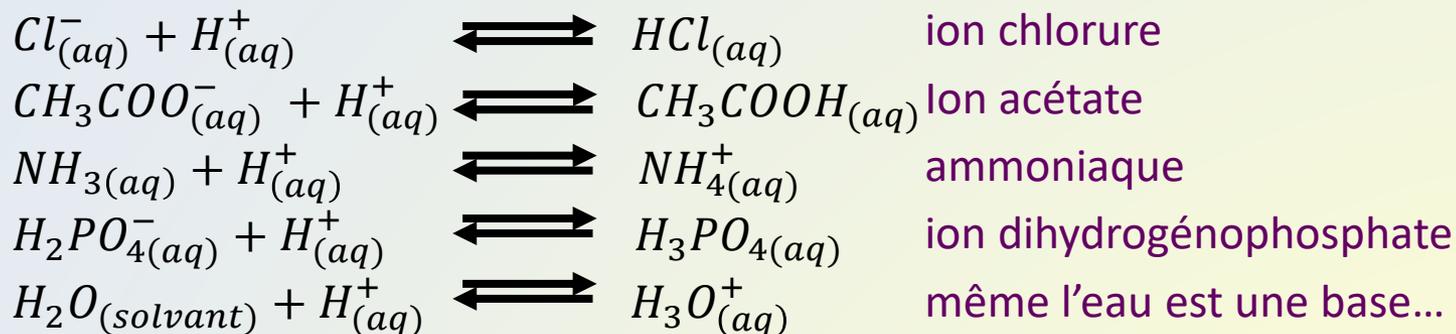
Certains acides peuvent libérer plusieurs protons, ce sont des **polyacides** :



Certaines entités ont un caractère acide bien caché...

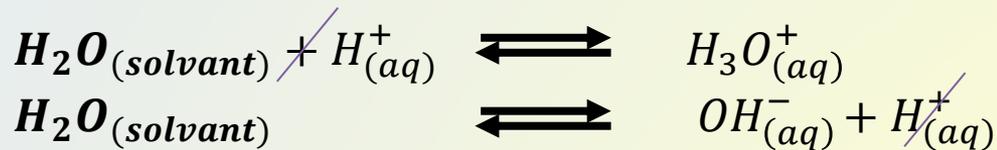
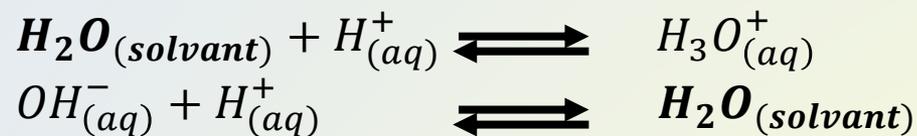


NOTION DE COUPLE ACIDO-BASIQUE



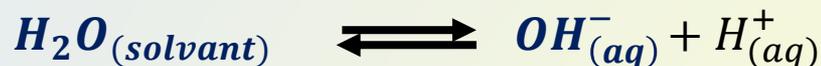
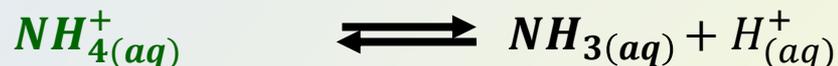
Certaines entités chimiques peuvent se comporter **comme un acide** ou **comme une base**, ce sont des **ampholytes (espèces amphotères)**

MAIS VOUS LE SAVEZ DÉJÀ...



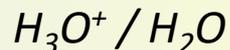
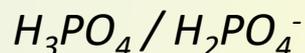
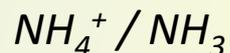
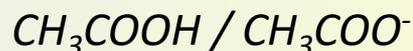
Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}} = 10^{-14}$

NOTION DE COUPLE ACIDO-BASIQUE



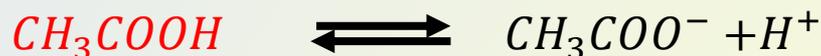
L'acide est relié à une base conjuguée au travers de l'échange d'un proton.

L'acide et sa base conjuguée forment un **couple acido-basique**.



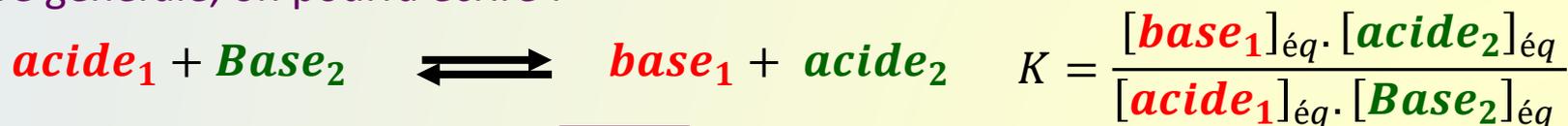
RÉACTIONS ACIDO-BASIQUE

Toute réaction chimique acido-basique résulte de l'échange de la particule H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple



Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre : $K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \cdot [NH_4^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} \cdot [NH_3]_{\text{éq}}}$

De manière générale, on pourra écrire :



Valeur de K ?

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : pK_A (1/4)

On considère ici uniquement des réactions en solution aqueuse. L'eau peut se comporter comme un acide ou comme une base selon les conditions :



On peut regarder comment les acides et les bases réagissent avec l'eau. Cela permettra de créer une **échelle de force des acides et des bases** :



Plus un acide, par exemple, réagira fortement avec l'eau (équilibre déplacé *sens 1*) et plus l'acide sera dit fort



Plus un acide est fort et plus la constante de l'équilibre est grande
Plus un acide est fort et plus sa base conjuguée est faible

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : pK_A (2/4)



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$



Une constante d'équilibre dépend de la température donc si la température change, l'équilibre va être modifié → la force d'un acide dépend de la température.



Plus l'acide est fort et plus K_A est grand

Plus l'acide est fort et plus sa base conjuguée est faible

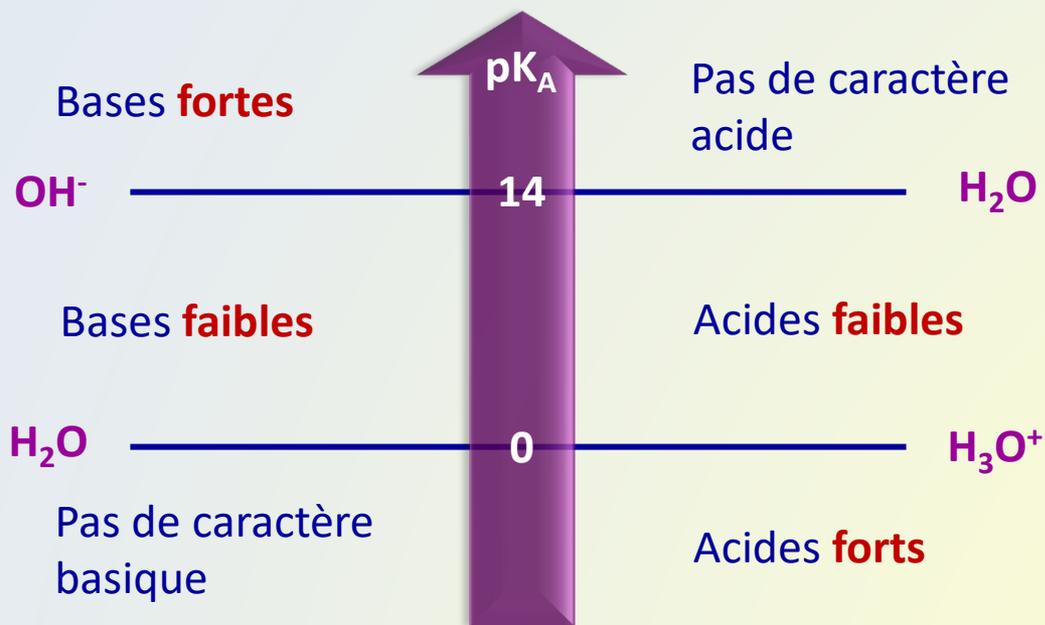
En pratique, on utilise $pK_A = -\log(K_A)$

plus K_A est grand et plus pK_A est petit



Plus pK_A est petit et plus l'acide est fort (base conjuguée faible)

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : pK_A (3/4)



Seuls les couples ayant un $pK_A \in [0,14]$ peuvent être étudiés dans l'eau.

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : pK_A (4/4)

Valeurs des pK_A des couples acide-bases à 25°C			
NOM DE L'ACIDE	Formule de l'acide	Formule de la base	pK_A
Ion hydronium	H_3O^+	H_2O	0
Eau	H_2O	OH^-	14
Nitrique	HNO_3	NO_3^-	-1
Sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	-3
Chlorhydrique	HCl	Cl^-	-3
Perchlorique	$HClO_4$	ClO_4^-	-7
Ion ammonium	NH_4^+	NH_3	9.2
Ion anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	4.6
Benzoïque	$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_5CO_2^-$	4.7
Borique	HBO_2 ou H_3BO_3	HBO_2^- ou $H_2BO_3^-$	9.2
Butanoïque	$C_3H_7CO_2H$	$C_3H_7CO_2^-$	4.8
Carbonique	H_2CO_3	HCO_3^-	6.4
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.3
Cyanhydrique	HCN	CN^-	9.2
Cyanique	$HCNO$	CNO^-	3.5
Dichloroéanoïque	$CHCl_2CO_2H$	$CHCl_2CO_2^-$	1.3
Ethanoïque	CH_3COOH	CH_3COO^-	4.8
Fluorhydrique	HF	F^-	3.2
Ion hydrogénéosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	2
Hypobromeux	$HBrO$	BrO^-	8.6
Hypochloreux	$HClO$	ClO^-	7.5
Hypoiodeux	HIO	IO^-	10.6
Iodique	HIO_3	IO_3^-	0.8
Méthanoïque	HCO_2H	HCO_2^-	3.8
Monochloroéanoïque	CH_2ClCO_2H	$CH_2ClCO_2^-$	2.9
Nitreux	HNO_2	NO_2^-	3.2
Orthophosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2.1
Ion dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7.2
Ion hydrogénéophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12.4
Oxalique	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	1.25
Ion hydrogénéoxalate	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	4.3
Phénol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	9.9
Ion pyridium	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	5.2
Sulfhydrique	H_2S	HS^-	7
Ion hydrogénéosulfure	HS^-	S^{2-}	12.9
sulfureux	H_2SO_3	HSO_3^-	1.8
Ion hydrogénéosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	7.2
Trichloroéanoïque	CCl_2COOH	$CCl_2CO_2^-$	1.7
E.D.T.A	H_4Y	H_3Y^-	2
	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	2.7
	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	6.2
	HY^{3-}	Y^{4-}	10.3

RÉACTIONS ENTRE LES ACIDES ET LES BASES (1/2)

Pour avoir une réaction acido-basique, il faut qu'un acide (donneur de protons) réagisse avec une base (accepteur de protons)



Mélange de deux acides = pas de réaction (il n'y a que des donneurs)

Mélange de deux bases = pas de réaction (il n'y a que des accepteurs)

Mélange d'un acide et d'une base = réaction **possible** (il y a un donneur et un accepteur)

La réaction aura toujours lieu entre les 2 plus forts pour donner les 2 plus faibles



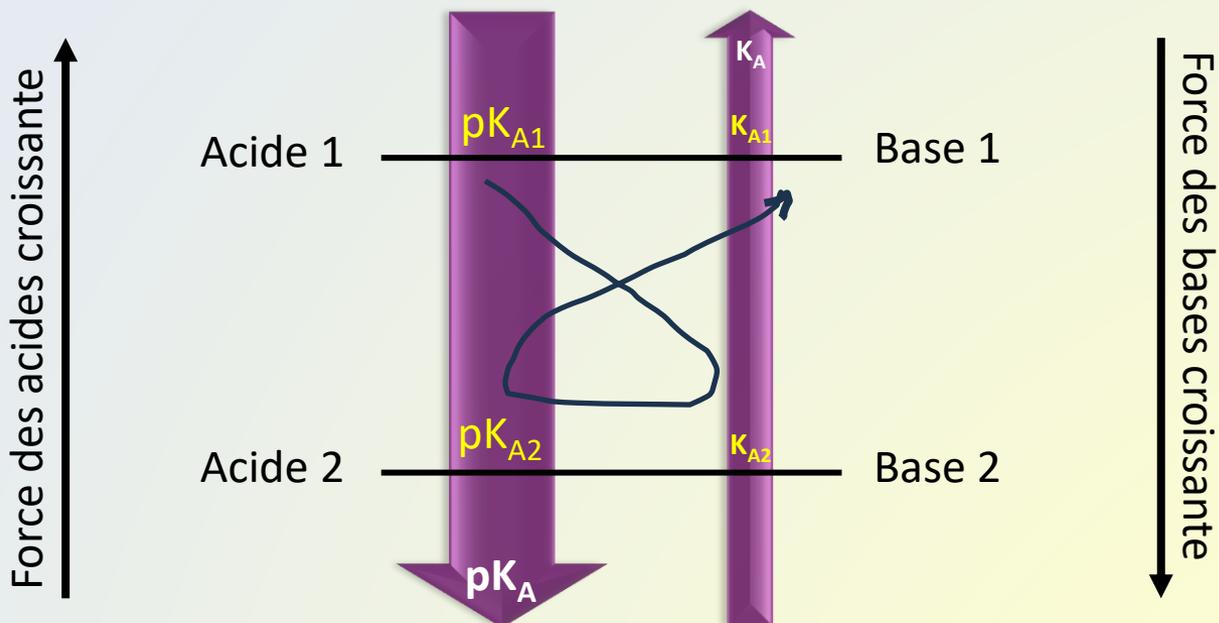
Celui qui a le plus tendance à donner des H^+ réagira avec celui qui a le plus tendance à accepter des H^+



On va donc simplement comparer les valeurs de pK_A des couples acido-basiques en présence

RÉACTIONS ENTRE LES ACIDES ET LES BASES (2/2)

Règle du gamma (γ)



$$K = \frac{[\text{base}_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{acide}_2]_{\text{éq}}}{[\text{acide}_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{Base}_2]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} > 1$$

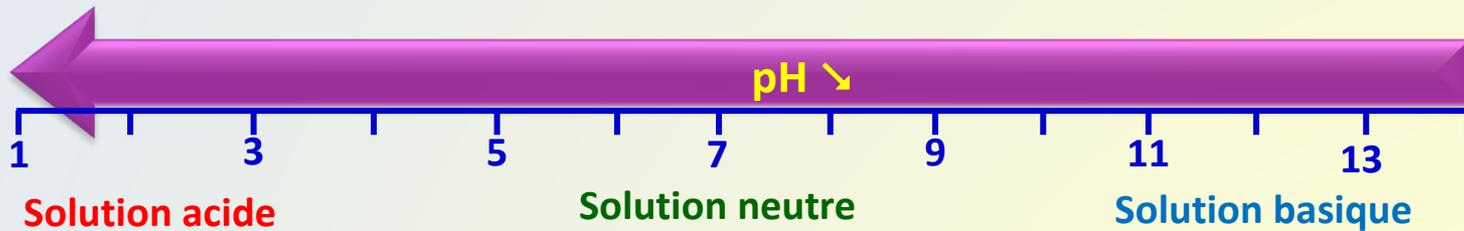
Plus la valeur de K sera grande et plus la réaction sera décalée vers la droite

NOTION DE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

Le pH d'une solution est défini par :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right)$$

$C^0 = 1 \text{ M}$
Souvent pas écrit

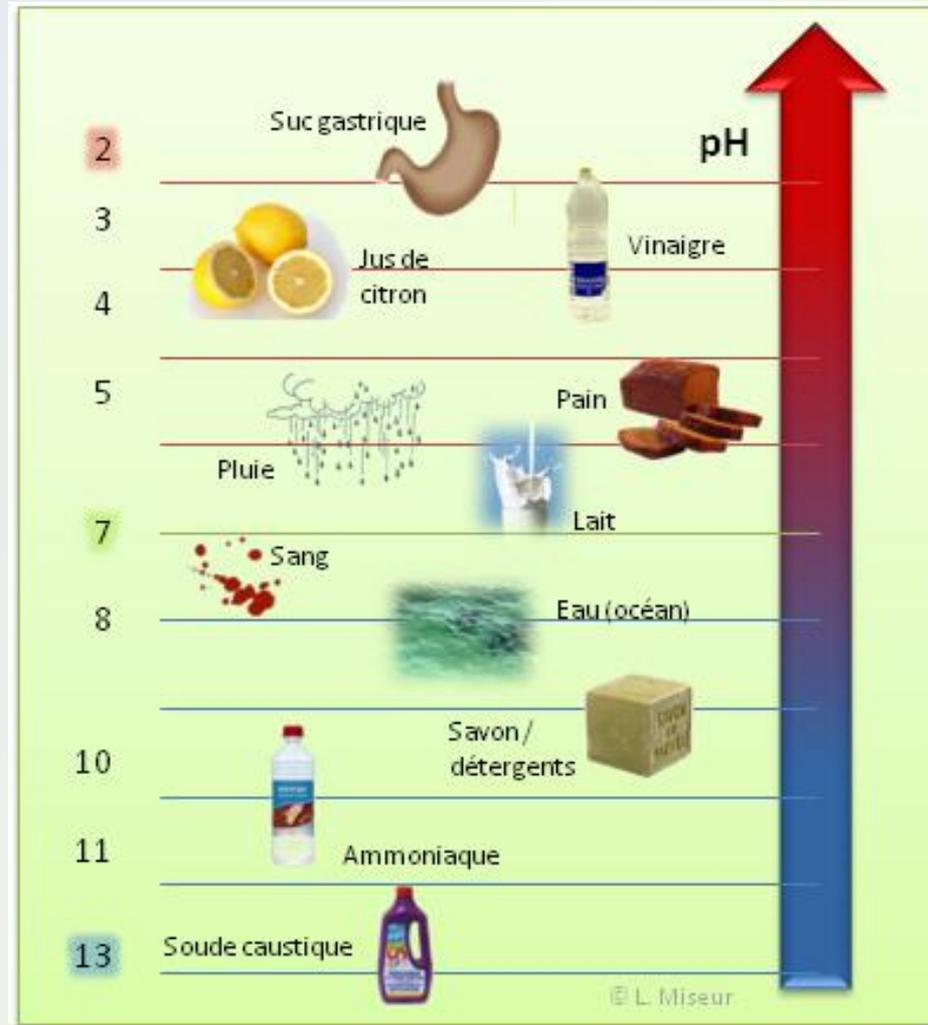


$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$



Quand le pH augmente, la concentration en ions H_3O^+ diminue

EXEMPLES DE pH AU QUOTIDIEN



RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : DOMAINE DE PRÉDOMINANCE (1/4)

Si on revient au comportement des acides et des bases en solution aqueuse, on va pouvoir déterminer, dans des conditions de pH données, quelles est la forme majoritaire en solution.



Relation entre le pH et le pK_A



$$K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}$$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) - \log([H_3O^+])$$



$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : DOMAINE DE PRÉDOMINANCE (2/4)

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)$$

➤ Si $pH < pK_A$ alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} < 1$ donc $[CH_3COO^-] < [CH_3COOH]$

➤ Si $pH = pK_A$ alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$ donc $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$

➤ Si $pH > pK_A$ alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} > 1$ donc $[CH_3COO^-] > [CH_3COOH]$

On peut donc dire qu'elle est l'espèce majoritaire en solution en fonction du pH :

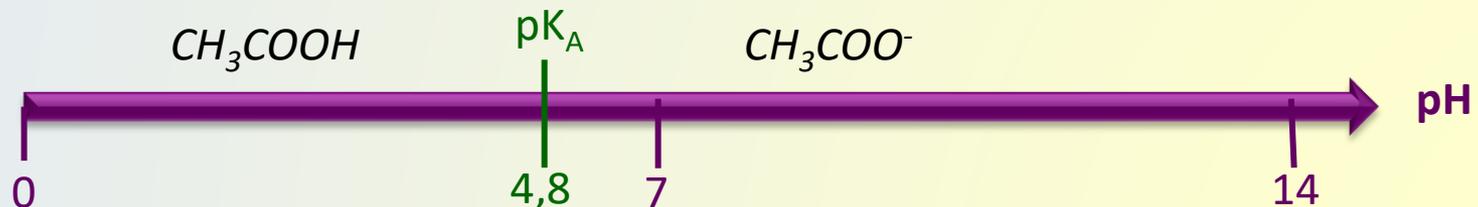


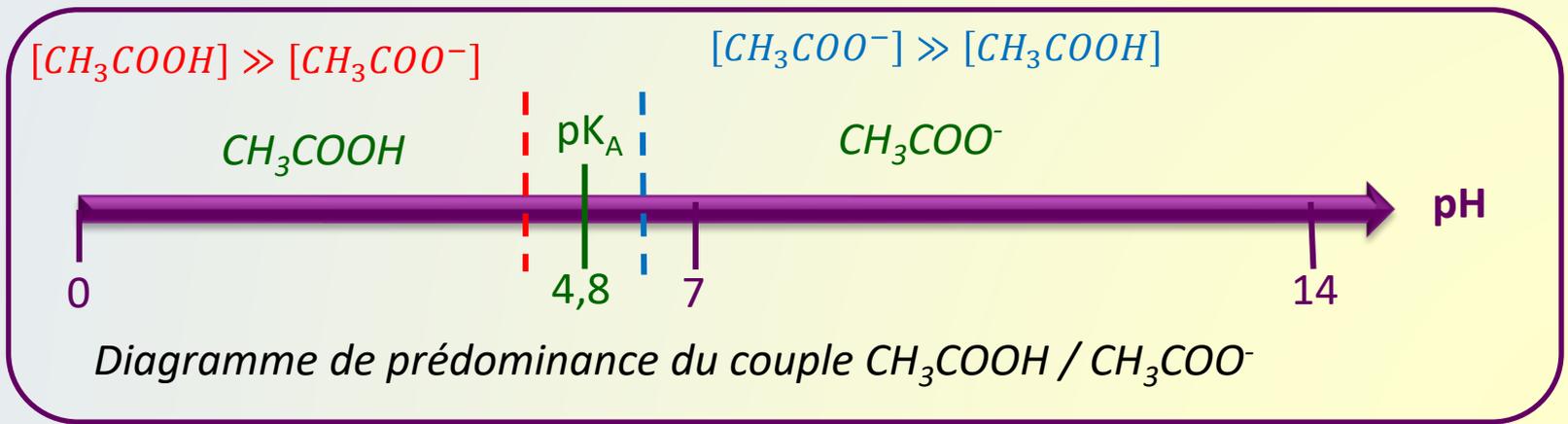
Diagramme de prédominance du couple CH_3COOH / CH_3COO^-

RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : DOMAINE DE PRÉDOMINANCE (3/4)

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)$$

➤ Si $pH < pK_A - 1$ alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} < 10^{-1}$ donc $[CH_3COO^-] < \frac{[CH_3COOH]}{10}$
 ↪ $[CH_3COOH] \gg [CH_3COO^-]$

➤ Si $pH > pK_A + 1$ alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} > 10^1$ donc $[CH_3COO^-] > 10 \times [CH_3COOH]$
 ↪ $[CH_3COO^-] \gg [CH_3COOH]$



RÉACTION DES ACIDES ET DES BASES AVEC L'EAU : DOMAINE DE PRÉDOMINANCE (4/4)



De manière générale on aura donc : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{base conjuguée}]}{[\text{acide}]}\right)$

➤ Si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ alors $[\text{acide}] \gg [\text{base conjuguée}]$

➤ Si $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$ alors $[\text{base conjuguée}] \gg [\text{acide}]$

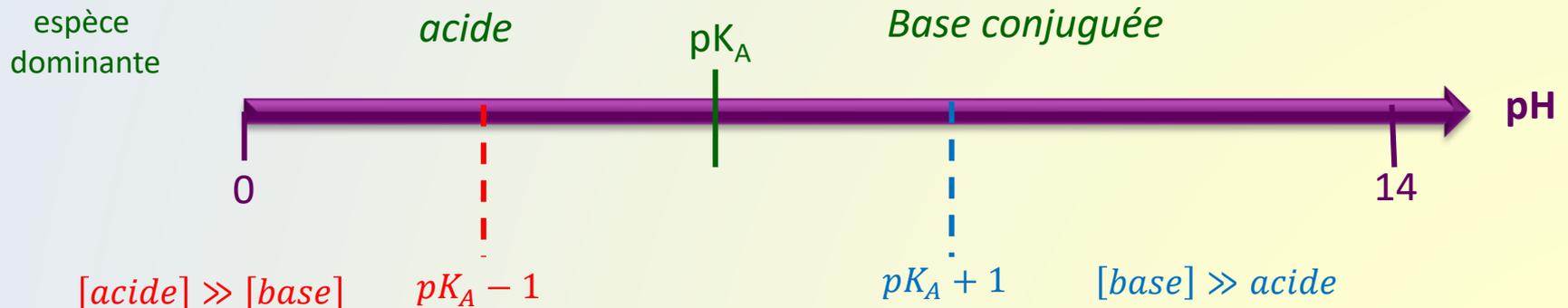


Diagramme de prédominance d'un couple acido-basique

CALCUL DE pH EN SOLUTIONS AQUEUSES (1/4)

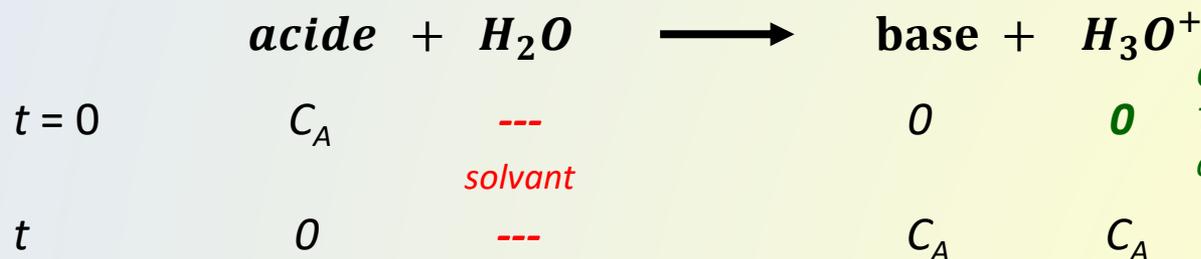
Pour calculer le pH, il faut simplement déterminer la concentration en ions H_3O^+



On va écrire un tableau d'avancement

- Si on a des **acides forts** ou des **bases fortes** = **Réaction totale** avec l'eau
- Si on a des **acides faibles** ou des **bases faibles** = **Equilibre**

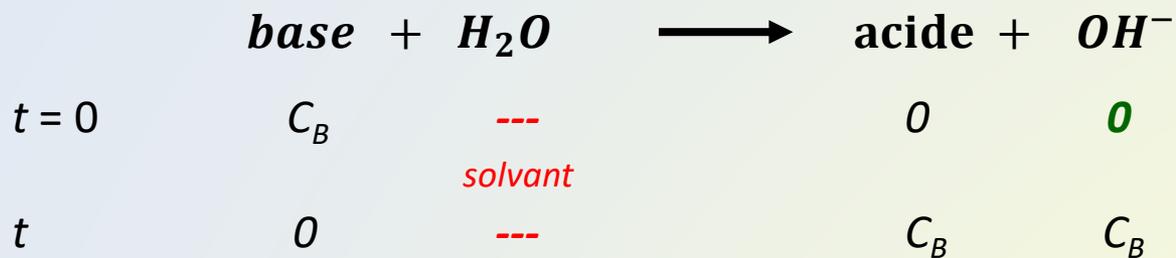
- Cas des acides et des bases fortes dans l'eau :



*On néglige l'autoprotolyse de l'eau.
Tous les H_3O^+ viennent de la dissociation de l'acide*

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(C_A)$$

CALCUL DE pH EN SOLUTIONS AQUEUSES (2/4)



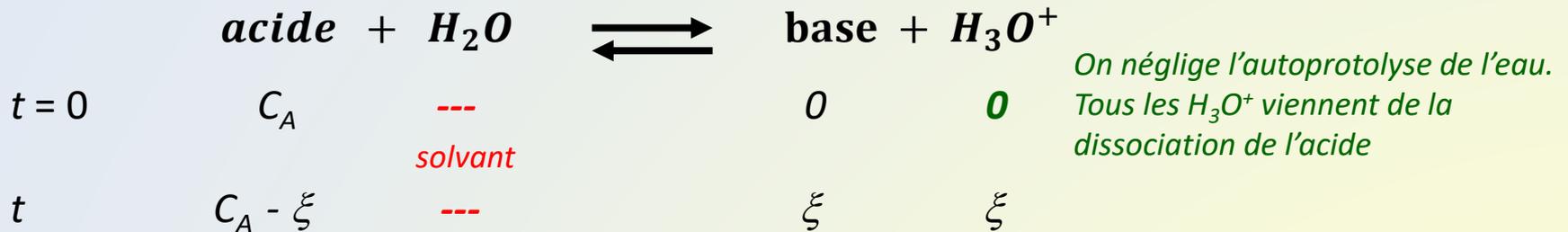
*On néglige l'autoprotolyse de l'eau.
Tous les OH⁻ viennent de la
réaction de la base avec l'eau*

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C_B}$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = 14 + \log(C_B)$$

CALCUL DE pH EN SOLUTIONS AQUEUSES (3/4)

- Cas des acides et des bases faibles dans l'eau :



$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(\xi)$$

Pour trouver la valeur de ξ on va utiliser la constante d'acidité :

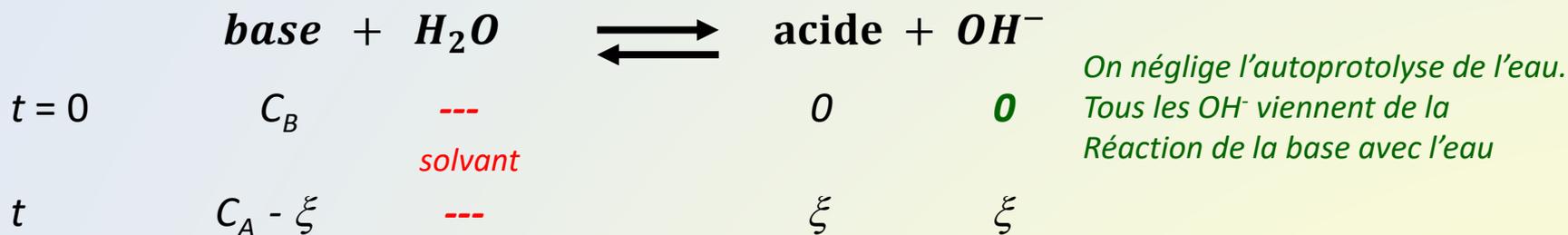
$$K_A = \frac{[base] \cdot [H_3O^+]}{[acide]} = \frac{\xi^2}{C_A - \xi} \quad \longrightarrow \quad \xi^2 + K_A \cdot \xi - K_A \cdot C_A = 0$$

Seule la racine positive
a un sens physique

$$\xi = \frac{-K_A + \sqrt{(K_A)^2 + 4 \cdot K_A \cdot C_A}}{2}$$

CALCUL DE pH EN SOLUTIONS AQUEUSES (4/4)

- Cas des acides et des bases faibles dans l'eau :



$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{\xi}\right) = 14 + \log(\xi)$$

Pour trouver la valeur de ξ on va utiliser la constante d'acidité :

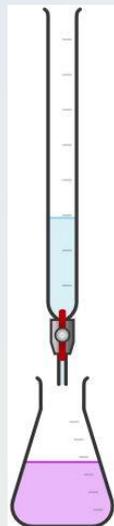
$$K_A = \frac{[base] \cdot [H_3O^+]}{[acide]} = \frac{(C_A - \xi) \cdot \frac{K_e}{\xi}}{\xi} = \frac{K_e \cdot (C_A - \xi)}{\xi^2} \quad \longrightarrow \quad K_A \cdot \xi^2 + K_e \cdot \xi - K_e \cdot C_A = 0$$

*Seule la racine positive
a un sens physique*

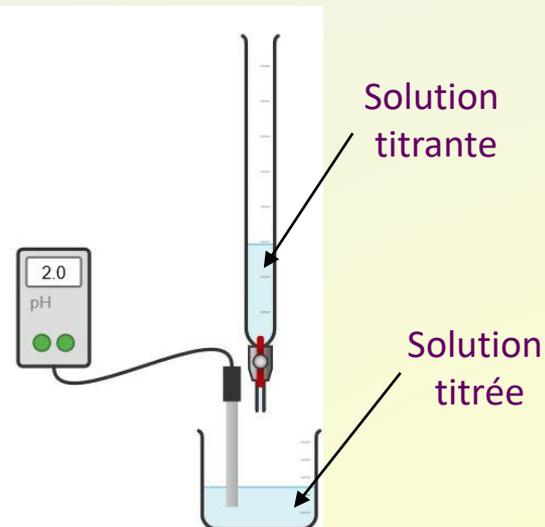
$$\xi = \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \cdot K_A \cdot K_e \cdot C_A}}{2 \cdot K_A}$$

DOSAGES PAR NEUTRALISATION

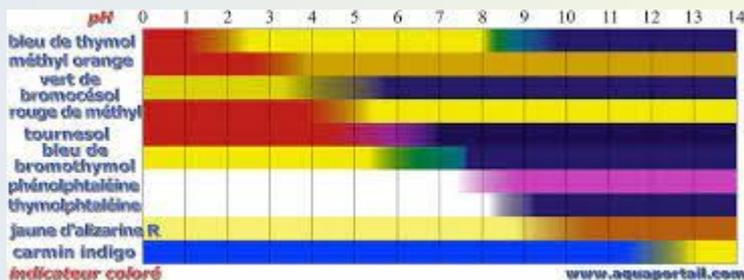
La concentration des solutions aqueuses d'acides et de bases peut être déterminée au moyen de dosages par neutralisation



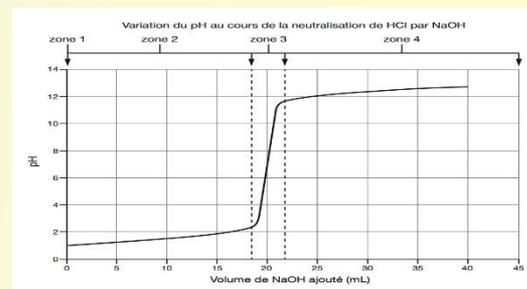
2 dispositifs possibles pour réaliser ces dosages



En utilisant un indicateur coloré
Le changement de couleur indique l'équivalence



En utilisant une sonde de pH
Le saut de pH indique l'équivalence

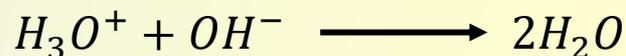
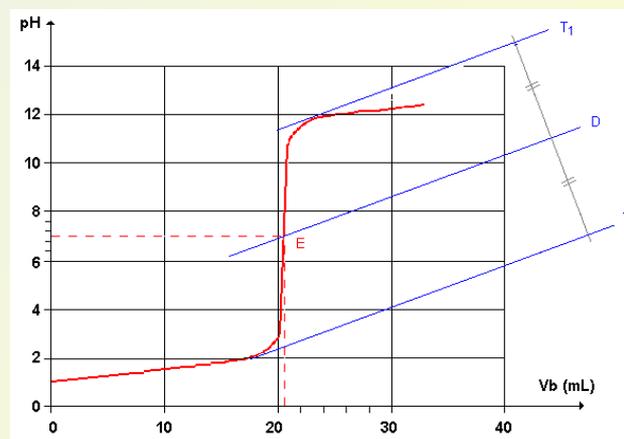
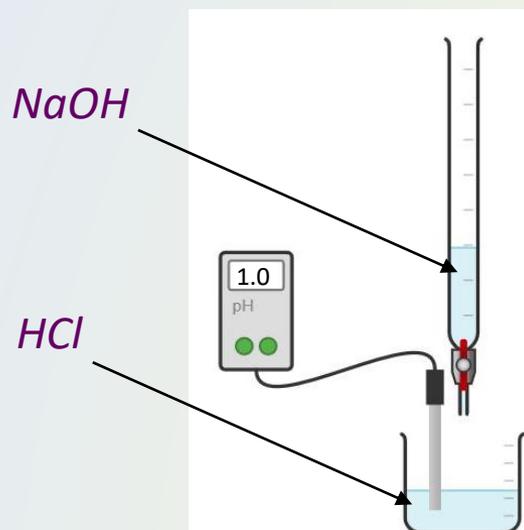


DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'un acide fort (1/2)

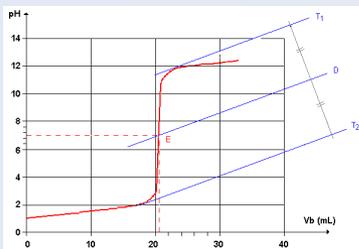
La réaction de dosage doit être **totale**. On utilisera donc toujours :

- Un mono **acide fort** pour doser une base
- Une mono **base forte** pour doser un acide

➤ Dosage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)

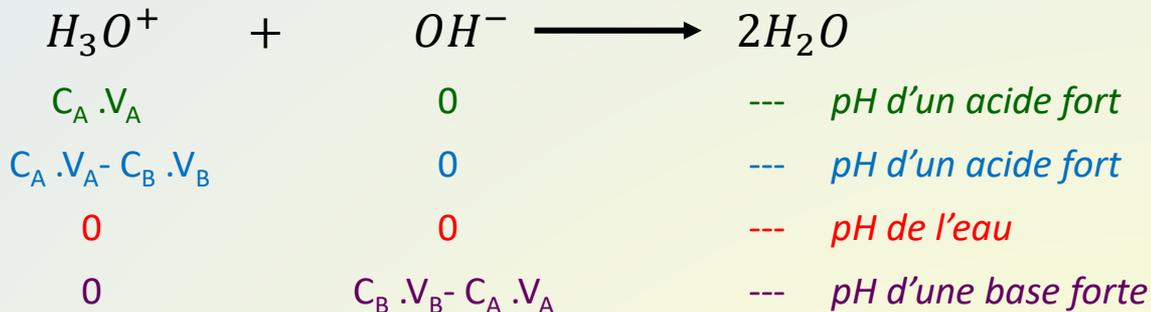


DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'un acide fort (2/2)



V_{Beq}

- $V_B = 0$
- $V_B < V_{Beq}$
- $V_B = V_{Beq}$
- $V_B > V_{Beq}$



$V_B = 0$

$$pH = -\log \left(\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \right)$$

$V_B < V_{Beq}$

$$pH = -\log \left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \right)$$

$V_B = V_{Beq}$

$pH = 7$
(Méthode des tangentes)

$V_B > V_{Beq}$

$$pH = -\log \left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \right)$$

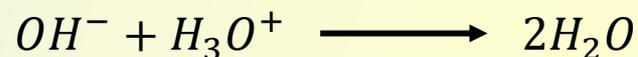
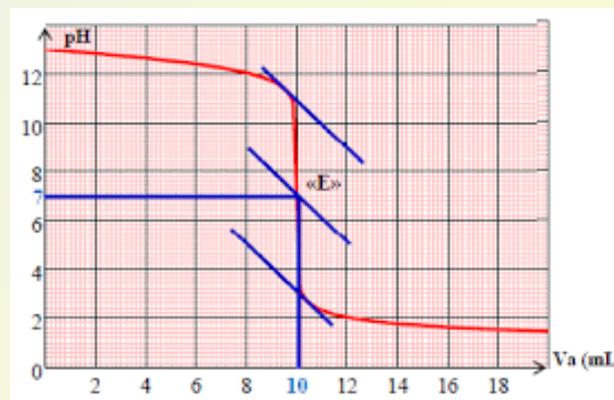
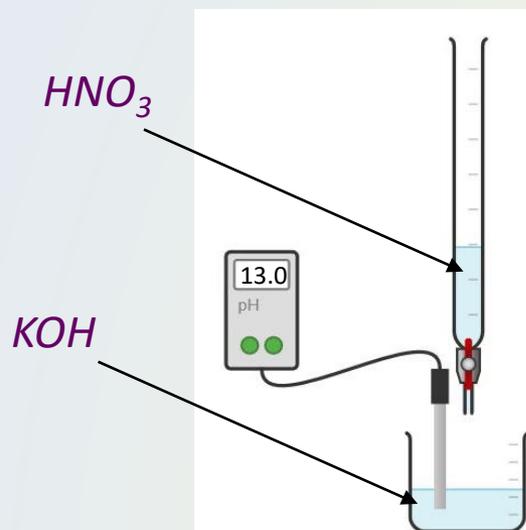
DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'une base forte (1/2)

La réaction de dosage doit être **totale**. On utilisera donc toujours :



- Un **acide fort** pour doser une base
- Une **base forte** pour doser un acide

➤ Dosage d'une base forte (KOH) par un acide fort (HNO₃)



DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'une base forte (2/2)



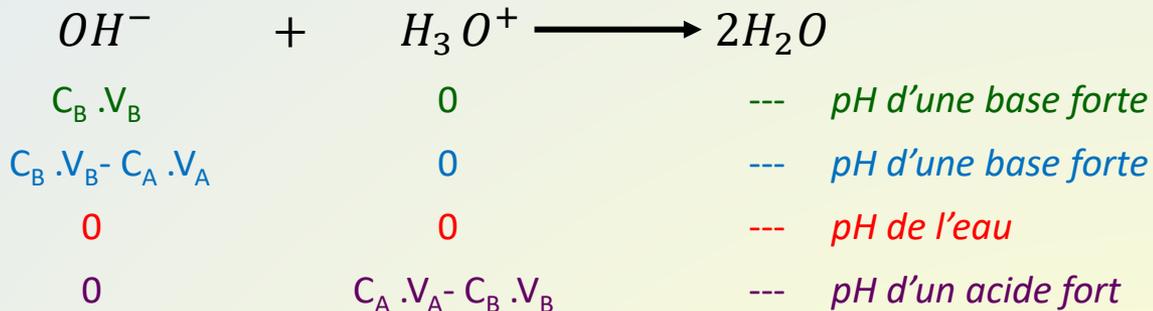
V_{Aeq}

$V_A = 0$

$V_A < V_{Aeq}$

$V_A = V_{Aeq}$

$V_A > V_{Aeq}$



$V_A = 0$

$pH = -\log \left(\frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_A} \right)$

$V_A < V_{Aeq}$

$pH = -\log \left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_B + V_A} \right)$

$V_A = V_{Aeq}$

$pH = 7$
(Méthode des tangentes)

$V_A > V_{Aeq}$

$pH = -\log \left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_B + V_A} \right)$

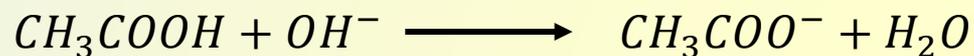
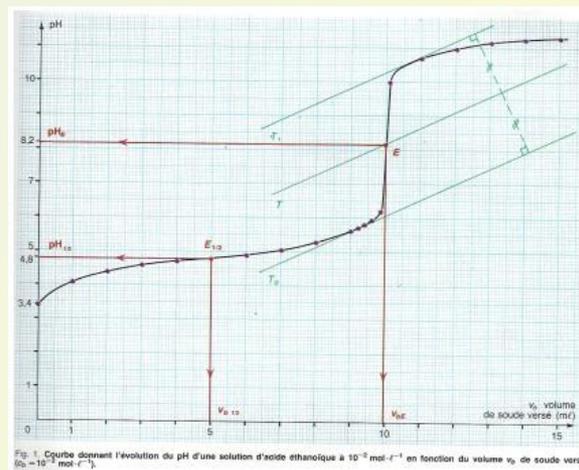
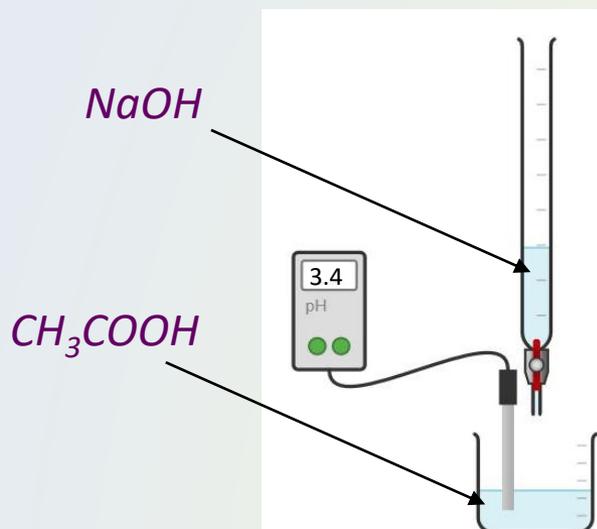
DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'un acide faible (1/2)

La réaction de dosage doit être **totale**. On utilisera donc toujours :

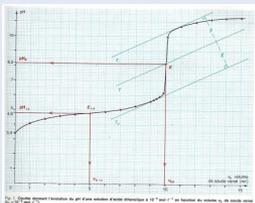


- Un mono **acide fort** pour doser une base
- Une mono **base forte** pour doser un acide

➤ Dosage d'un acide faible (CH_3COOH) par une base forte (NaOH)



DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'un acide faible (2/2)



↑
 V_{Beq}



	CH_3COOH	+	OH^-	\longrightarrow	$CH_3COO^- + H_2O$	
$V_B = 0$	$C_A \cdot V_A$		0		0	--- acide faible
$V_B < V_{Beq}$	$C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B$		0		$C_B \cdot V_B$	--- mélange Af/BC
$V_B = V_{Beq}/2$	$\frac{1}{2}(C_A \cdot V_A)$		0		$\frac{1}{2}(C_A \cdot V_A)$	--- mélange Af/BC
$V_B = V_{Beq}$	0		0		$C_A \cdot V_A$	--- base faible
$V_B > V_{Beq}$	0		$C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A$		$C_A \cdot V_A$	--- base forte

$V_B = 0$



Cf diapo 22

$V_B < V_{Beq}$

$pH = pK_A + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}\right)$ $pH = pK_A$ quand $V_B = V_{Beq}/2$

Cf diapo 16

$V_B = V_{Beq}$



Cf diapo 23

(Méthode des tangentes)

$V_B > V_{Beq}$

mélange base faible et forte, c'est la base forte qui impose le pH

$pH = 14 + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}\right)$

Cf diapo 21

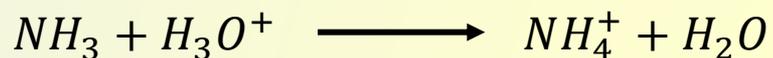
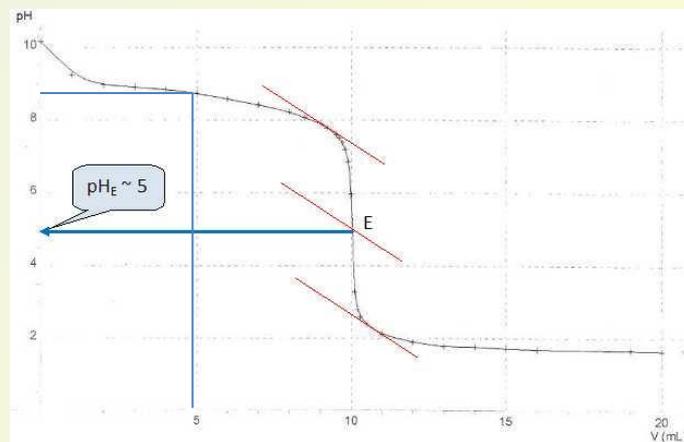
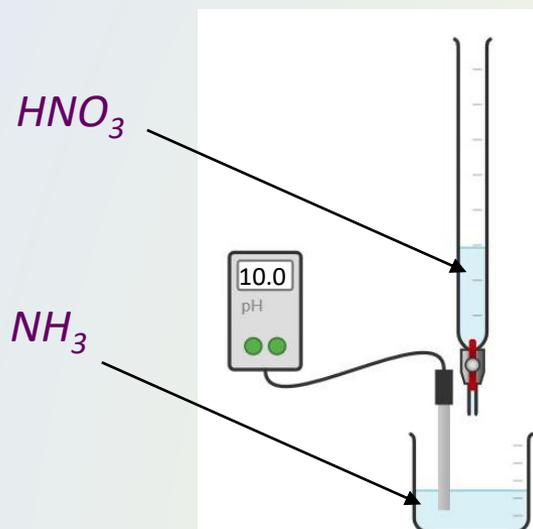
DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'une base faible (1/2)

La réaction de dosage doit être **totale**. On utilisera donc toujours :



- Un mono **acide fort** pour doser une base
- Une mono **base forte** pour doser un acide

➤ Dosage d'un base faible (NH_3) par un acide fort (HNO_3)



DOSAGES PAR NEUTRALISATION : dosage d'une base faible (2/2)



↑
 V_{Aeq}

$V_A = 0$	$C_B \cdot V_B$	0	0	---	<i>base faible</i>
$V_A < V_{Aeq}$	$C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A$	0	$C_A \cdot V_A$	---	<i>mélange Bf/AC</i>
$V_A = V_{Aeq}/2$	$\frac{1}{2}(C_B \cdot V_B)$	0	$\frac{1}{2}(C_B \cdot V_B)$	---	<i>mélange Bf/AC</i>
$V_A = V_{Aeq}$	0	0	$C_B \cdot V_B$	---	<i>acide faible</i>
$V_A > V_{Aeq}$	0	$C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B$	$C_B \cdot V_B$	---	<i>acide fort</i>

$V_A = 0$



Cf diapo 23

$V_A < V_{Aeq}$

$pH = pK_A + \log\left(\frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{C_A \cdot V_A}\right)$ $pH = pK_A$ quand $V_A = V_{Aeq}/2$

Cf diapo 16

$V_A = V_{Aeq}$



Cf diapo 22

(Méthode des tangentes)

$V_A > V_{Aeq}$

mélange acide faible et fort, c'est l'acide fort qui impose le pH

$pH = -\log\left(\frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_B + V_A}\right)$

Cf diapo 20