

Transformations **acide-base** & force des acides et des bases

Réactions acido-basiques selon Brønsted et selon Lewis, pH, produit ionique de l'eau, constante d'acidité K_a , relation d'Henderson-Hasselbalch, diagramme de prédominance, taux d'avancement, quotient de réaction, indicateurs colorés et solution tampon.

PARTIE 01

Les réactions acido-basiques

Une réaction acido-basique est caractérisée par un échange de protons H^+ entre un acide et une base.

Définition selon Brønsted

DÉFINITION

Un **acide** est une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs protons H^+ . Une **base** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+ .



L'eau est une espèce **amphotère** : selon la réaction, elle se comporte soit comme un acide, soit comme une base.

À RETENIR

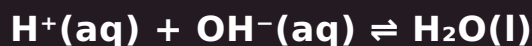
Un **acide fort** est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau. Un **acide faible** est un acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau.

EXEMPLE

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ (HCl : acide chlorhydrique, acide fort).
Un acide carboxylique est, lui, un exemple d'acide faible.

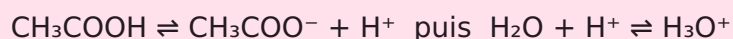
APPLICATION N°1

On fait réagir de l'acide chlorhydrique (HCl) avec de la soude (hydroxyde de sodium NaOH) : $\text{H}^+\text{Cl}^- + \text{Na}^+\text{OH}^-$. Les ions spectateurs sont Cl^- et Na^+ .



APPLICATION N°2

On fait réagir de l'acide éthanoïque (CH_3COOH) avec de l'eau (H_2O) :

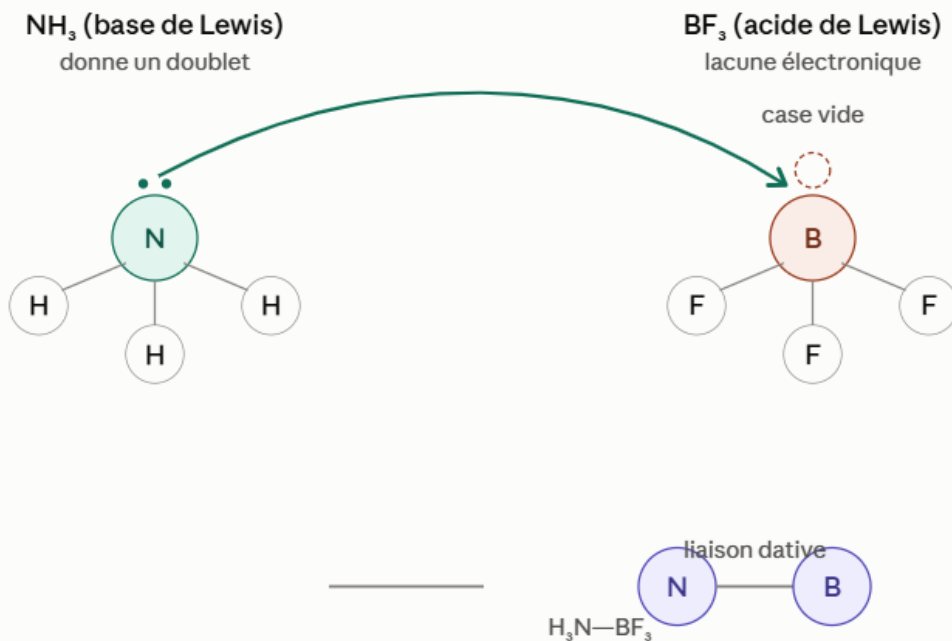


Définition selon Lewis

Selon la théorie de Lewis, plus large que la théorie de Brønsted-Lowry, un **acide de Lewis** est une espèce chimique capable d'accepter un doublet d'électrons pour former une liaison covalente. À l'inverse, une **base de Lewis** est une espèce qui donne un doublet d'électrons. Cette définition permet de qualifier d'acides des espèces qui n'ont même pas de proton H^+ à céder, contrairement à la théorie de Brønsted-Lowry.

UN ACIDE DE LEWIS POSSÈDE GÉNÉRALEMENT

Une lacune électronique (orbitale vacante), ou un atome central électrophile (pauvre en électrons).



- L'azote (N) de NH₃ possède un **doublet non liant** — c'est le donneur (base de Lewis).
- Le bore (B) de BF₃ possède une **case quantique vide** (lacune électronique) — c'est l'accepteur (acide de Lewis).
- La flèche courbe part toujours du doublet (là où sont les électrons) vers l'atome qui manque d'électrons — jamais dans l'autre sens. C'est la règle d'or à retenir.
- Une nouvelle liaison covalente se forme, la **liaison dative**, donnant la molécule H₃N—BF₃.

PARTIE 02

Le pH

DÉFINITION

Le pH (potentiel d'hydrogène) se mesure avec un pH-mètre. Il a été défini par Sørensen (chimiste danois) en 1909.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équilibre}}$$

D'où, en inversant la relation :

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équilibre}}$$

REMARQUE

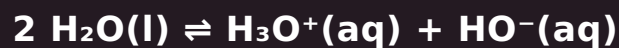
Le proton H^+ est toujours entouré de molécules d'eau, d'où la notation H_3O^+ (ion oxonium) plutôt que H^+ seul.

PARTIE 03

Produit ionique de l'eau

L'eau est une espèce amphotère, c'est-à-dire qu'elle peut réagir comme un acide ou comme une base :

- Si l'eau est un acide : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$
- Si l'eau est une base : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$



PRODUIT IONIQUE DE L'EAU K_e

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$ car $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (eau pure, neutre).

PARTIE 04

K_a , constante d'acidité

La constante d'acidité permet de définir la force d'un acide ou d'une base : c'est une caractéristique du couple acide/base. **Plus la constante d'acidité est grande, plus l'acide est fort.**

$$K_a = ([\text{Base}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}) / [\text{Acide}]_{\text{éq}}$$

$$\text{pKa} = -\log \text{Ka}$$

EXEMPLE

$$\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 \quad \cdot \quad \text{pKa} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

PARTIE 05

Relation d'Henderson-Hasselbalch

Relation entre le pH et le pKa d'un couple acide/base :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log ([\text{Base}] / [\text{Acide}])$$

DÉMONSTRATION

$$\text{Ka} = ([\text{Base}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}) / [\text{Acide}]_{\text{éq}}$$

On prend $-\log$ de chaque membre, en utilisant $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$:

$$\text{pKa} = -\log([\text{Base}]_{\text{éq}} / [\text{Acide}]_{\text{éq}}) - \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pKa} = -\log([\text{Base}]_{\text{éq}} / [\text{Acide}]_{\text{éq}}) + \text{pH}$$

$$\text{d'où } \text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{Base}] / [\text{Acide}])$$

PARTIE 06

Diagramme de prédominance

DÉMONSTRATION — CAS N°1 : LA BASE PRÉDOMINE

$$[\text{Base}] > [\text{Acide}] \Rightarrow [\text{B}]/[\text{A}] > 1 \Rightarrow \log([\text{B}]/[\text{A}]) > \log(1) = 0 \Rightarrow \text{pH} - \text{pKa} > 0 \Rightarrow$$

$$\text{pH} > \text{pKa}$$

La base prédomine lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$.

DÉMONSTRATION — CAS N°2 : L'ACIDE PRÉDOMINE

$[Base] < [Acide] \Rightarrow [B]/[A] < 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) < 0 \Rightarrow pH - pKa < 0 \Rightarrow \mathbf{pH < pKa}$

L'acide prédomine lorsque $pH < pKa$.

Acide prédominant | $pH = pKa$ (frontière, $[Acide] = [Base]$) | **Base prédominante**

PARTIE 07

Taux d'avancement τ

Le taux d'avancement compare l'avancement final expérimental à l'avancement maximal théorique :

$$\tau = X_f / X_{\max}$$

APPLICATION N°1 — CH₃COOH EST-IL UN ACIDE FORT ?

On mélange de l'acide éthanoïque CH₃COOH de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de l'eau en excès. On mesure le pH : il est égal à 3,7. Couples acide/base en jeu : CH₃COOH/CH₃COO⁻ et H₃O⁺/H₂O.

État	Avancement	CH ₃ COOH(aq)	+ H ₂ O(l)	⇌ CH ₃ COO ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
Initial	0	$n = CV$	en excès (solvant)	0	0
Intermédiaire	$x(t)$	$CV - x(t)$	—	$x(t)$	$x(t)$
Final (théorique)	X_{max}	$CV - X_{\text{max}}$	—	X_{max}	X_{max}
Final (réel)	X_f	$CV - X_f$	—	X_f	X_f

CH₃COOH est le réactif limitant car l'eau est en excès, donc $CV - X_{\text{max}} = 0$, soit $X_{\text{max}} = CV$.

On cherche X_f : $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = X_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$.

D'où :

$$\tau = X_f / X_{\text{max}} = 10^{-\text{pH}} / C$$

$\tau \approx 1,9 \times 10^{-2} = 1,9 \%$. L'acide CH₃COOH est donc un **acide faible**, car il ne se dissocie pas totalement dans l'eau.

APPLICATION N°2 — NH₃ EST-ELLE UNE BASE FORTE ?

On veut vérifier si l'ammoniac est une base faible ou forte. Couples en jeu : NH₄⁺/NH₃ et H₂O/HO⁻. On mesure le pH : il est égal à 11,3, avec [NH₃]_{initiale} = 1,0×10⁻² mol·L⁻¹.

Réaction : NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + HO⁻

En construisant le tableau d'avancement, on obtient :

$$X_f = [\text{HO}^-] \times V = (\text{Ke} / [\text{H}_3\text{O}^+]) \times V = (10^{-14} / 10^{-\text{pH}}) \times V$$

Le même raisonnement que pour l'application n°1 permet ensuite de calculer τ et de conclure sur la force de la base NH₃.

PARTIE 08

Quotient de réaction et constante d'équilibre

Le quotient de réaction Q_R caractérise l'état d'un système chimique, pour une réaction générale $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.

EXEMPLE

Pour la réaction $\text{AH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$:

$$Q_R = [\text{A}^-]_{\text{éq}} / ([\text{AH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}})$$

La **constante d'équilibre K** est la valeur de Q_R à l'équilibre : $K = Q_{R,\text{équilibre}}$

Si $Q_R < K$

la réaction évolue dans le sens direct.

Si $Q_R > K$

la réaction évolue dans le sens indirect.

PARTIE 09

Indicateur coloré

DÉFINITION

Un indicateur coloré est une espèce chimique dont la couleur sous sa forme acide est différente de la couleur de sa forme basique.



EXEMPLE — LE BLEU DE BROMOTHYMOL (BBT)

Forme acide : jaune · forme basique : bleue · zone de virage (teinte sensible) : vert, entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 1$.

PARTIE 10

Solution tampon

DÉFINITION

Une **solution tampon** est une solution dont le pH ne varie que très peu lors de l'ajout d'un peu d'eau, d'un peu d'acide ou d'un peu de base.

À retenir

Brønsted

Acide $\rightleftharpoons$ Base + H^+ ; un acide fort se dissocie totalement dans l'eau.

Lewis

Acide = accepteur de doublet ; base = donneur de doublet.

pH

$pH = -\log[H_3O^+]$; $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$ à 25 °C.

Henderson

$pH = pK_a + \log([Base]/[Acide])$.

Prédominance

$pH > pK_a$: la base prédomine. $pH < pK_a$: l'acide prédomine.

Taux d'avancement

$\tau = X_f/X_{\max}$; $\tau \approx 1$ pour un acide/une base forte.