COURS & EXERCICES — TERMINALE SPÉCIALITÉ

Transformations acide–base

Force des acides et des bases

Brønsted, Lewis, pH, produit ionique de l'eau, constante d'acidité K_a, relation d'Henderson, diagramme de prédominance, taux d'avancement, quotient de réaction, indicateurs colorés, solutions tampons et zwitterions.

Acide / Base de Brønsted | Acide / Base de Lewis | pH & K_e | K_a / pK_a | Diagramme de prédominance | Indicateurs colorés

SOMMAIRE DU CHAPITRE

I **Les acides et les bases**
Brønsted, Lewis, réaction acido-basique, solutions acides/basiques

II **Le pH d'une solution**
K_e, K_a/pK_a, relation d'Henderson, diagramme de prédominance

III **Tableau d'avancement**
Taux d'avancement τ, applications numériques

IV **Quotient de réaction**
Constante d'équilibre K, sens d'évolution

V **Indicateurs colorés**
Zone de virage, exemple du BBT

VI **Solution tampon**
pH ≈ pK_a, résistance aux perturbations

VII **Les zwitterions**
Amphions, exemple de l'alanine

Bon travail !
Cours & applications numériques corrigés

I. Les acides et les bases

1.1 Acide et base selon Brønsted

Selon la théorie de Johannes Brønsted, chimiste danois (1879–1947), une réaction acido-basique correspond à un **échange de protons H^+** entre un acide et une base.

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^+.

$$\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$$

Couple acide-base

L'acide AH et la base A^- conjuguée forment un **couple acide-base**, noté AH/A^-, s'il est possible de passer de l'un à l'autre par transfert d'un ion hydrogène H^+. La demi-équation du couple s'écrit :

$$AH(aq) \rightleftharpoons A^-(aq) + H^+ \quad \text{ou bien} \quad A^-(aq) + H^+ \rightleftharpoons AH(aq)$$

Le signe $\rightleftharpoons$ signifie que le transfert d'ion hydrogène peut se produire dans les deux sens.

Quelques couples acide-base à connaître

- acide carboxylique / ion carboxylate : RCO_2H / RCO_2^-
- ion ammonium / amine : RNH_3^+ / RNH_2
- acide carbonique / ion hydrogénocarbonate : $CO_2,H_2O(aq)$ / $HCO_3^-(aq)$
- ion hydrogénocarbonate / ion carbonate : $HCO_3^-(aq)$ / $CO_3^{2-}(aq)$

- H_3O^+ ion oxonium, acide : H_3O^+/H_2O
  $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
- HO^- ion hydroxyde, base : H_2O/HO^-
  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

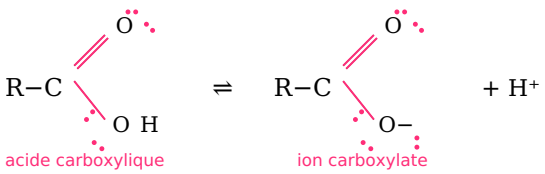
L'eau est une espèce chimique amphotère (ou *ampholyte*) : selon la réaction, elle peut se comporter soit comme un acide (couple H_3O^+/H_2O), soit comme une base (couple H_2O/HO^-).

ACIDE FORT
un acide fort est un acide qui se dissocie **totalement** dans l'eau.

Exemple : l'acide chlorhydrique
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (réaction totale, flèche simple)

ACIDE FAIBLE
un acide faible est un acide qui ne se dissocie **pas totalement** dans l'eau (équilibre).

Exemple : un acide carboxylique



Application n°1 — acide chlorhydrique + soude

On fait réagir de l'acide chlorhydrique (H^+Cl^-) avec de la soude, hydroxyde de sodium (Na^+OH^-). Les ions Cl^- et Na^+ sont **spectateurs** : ils n'interviennent pas dans la réaction.

$$H^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

Application n°2 — acide éthanoïque dans l'eau

On fait réagir l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'eau. Deux couples interviennent : CH_3COOH/CH_3COO^- (acide 1 / base 1) et H_3O^+/H_2O (acide 2 / base 2) :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad \text{(acide 1 / base 1)}$$
$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \quad \text{(base 2 / acide 2)}$$

Soit, en additionnant les deux demi-équations pour éliminer H^+ :

$$\mathbf{CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+}$$

1.2 Acide et base selon Lewis

Selon Gilbert Lewis (chimiste américain, 1875–1946), les notions d'acide et de base peuvent être généralisées à partir des **doublets d'électrons**, sans qu'il soit nécessairement question d'un ion hydrogène H^+.

UN ACIDE DE LEWIS
est une espèce chimique capable d'**accepter** un doublet d'électrons (elle présente une lacune électronique).

UNE BASE DE LEWIS
est une espèce chimique capable de **céder** un doublet d'électrons (elle possède un doublet non liant disponible).

Cette définition, plus générale que celle de Brønsted, permet de décrire des réactions entre espèces chimiques sans échange de proton — par exemple la formation d'une liaison dative entre un ion métallique (acide de Lewis) et une molécule possédant un doublet non liant disponible (base de Lewis).

1.3 La réaction acido-basique

Au cours d'une réaction acido-basique, l'acide d'un couple réagit avec la base d'un autre couple. L'équation s'écrit avec une **double flèche** si la transformation n'est pas totale, avec une **simple flèche** si la transformation est totale.

Exemple

La réaction entre l'acide hypochloreux HClO(aq) et l'ammoniac NH_3(aq) met en jeu les couples HClO(aq)/ClO^-(aq) (1) et NH_4^+(aq)/NH_3(aq) (2). L'équation s'écrit, en combinant (1) et (2) :

$$HClO(aq) \rightleftharpoons ClO^-(aq) + H^+ \quad (1)$$
$$NH_3(aq) + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+(aq) \quad (2)$$
$$\mathbf{HClO(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons ClO^-(aq) + NH_4^+(aq)}$$

1.4 Solutions aqueuses acides et basiques

Solutions aqueuses acides

- Acide éthanoïque : CH_3CO_2H
- Acide chlorhydrique : H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)
- Acide nitrique : H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)

Solutions aqueuses basiques

- Hydroxyde de sodium : Na^+(aq) + HO^-(aq)
- Ammoniac : NH_3(aq)

II. Le pH d'une solution

2.1 Définition du pH

pH : potentiel d'hydrogène — mesuré à l'aide d'un **pH-mètre**. Défini par le chimiste danois Søren Sørensen en 1909.

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

L'ion H^+ réagit toujours avec l'eau : $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ (le proton est toujours solvaté en solution aqueuse).

Une solution est acide si pH < 7 ; neutre si pH = 7 ; basique si pH > 7 (à 25 °C).

2.2 Produit ionique de l'eau

L'eau, espèce amphotère, participe à deux couples :

$$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+ \quad \text{(acide 1 / base 1)}$$
$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \quad \text{(base 2 / acide 2)}$$

En combinant les deux :

$$\mathbf{2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)}$$

Cette équation, où l'eau réagit avec elle-même, est appelée l'**autoprotolyse de l'eau**.

PRODUIT IONIQUE DE L'EAU K_E

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}$$

À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$ car $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ mol·L^{-1} dans l'eau pure.

L'**eau pure** est une eau qui ne contient aucune espèce dissoute autre que les ions H_3O^+ et HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau elle-même (pas de sel, pas d'acide ni de base ajoutés) : c'est le cas, en théorie, de l'eau distillée.

2.3 Constante d'acidité K_a

Pour un couple acide-base AH/A^- :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

$$pK_a = -\log K_a \quad \Leftrightarrow \quad K_a = 10^{-pKa}$$

Plus le K_a est grand (pK_a petit), plus l'acide est fort.

Exemples de pK_a

$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ • $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

2.4 Relation d'Henderson

$$\mathbf{pH = pK_a + \log \frac{[Base]_{éq}}{[Acide]_{éq}}}$$

Démonstration

En partant de la définition de K_a avec le couple AH/A^-, puis en prenant l'opposé du logarithme décimal des deux membres :

$$-\log K_a = -\log([A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq} \div [AH]_{éq})$$
$$pK_a = -\log([A^-]_{éq} \div [AH]_{éq}) - \log[H_3O^+]_{éq}$$
$$pK_a + \log([A^-]_{éq} \div [AH]_{éq}) = pH$$

en utilisant $\log(a \times b) = \log a + \log b$ et $pH = -\log[H_3O^+]_{éq}$.

2.5 Diagramme de prédominance



Démonstration — cas n°1 : la base prédomine

Si [Base] > [Acide], alors [B]/[A] > 1, donc $\log([B]/[A]) > \log(1) = 0$. Or $pH = pK_a + \log([B]/[A])_{éq}$, soit $pH - pK_a = \log([B]/[A])_{éq}$.

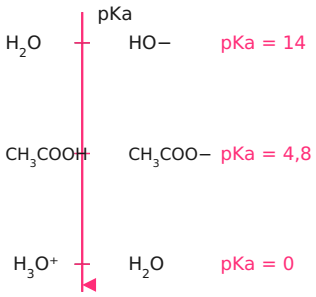
donc $pH - pK_a > 0$, soit $\mathbf{pH > pK_a}$: la base prédomine.

Démonstration — cas n°2 : l'acide prédomine

Si [Base] < [Acide], alors [B]/[A] < 1, donc $\log([B]/[A]) < \log(1) = 0$.

donc $pH - pK_a < 0$, soit $\mathbf{pH < pK_a}$: l'acide prédomine.

Échelle des pKa de quelques couples



III. Tableau d'avancement et taux d'avancement τ

Application n°1 — acide éthanoïque dilué

On mélange de l'acide éthanoïque CH_3COOH, de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}, avec de l'eau en excès. On mesure le pH : pH = 3,7.

Couples en jeu : CH_3COOH/CH_3COO^- et H_3O^+/H_2O.

État	Avancement	$CH_3COOH(aq)$	+ $H_2O(l)$	⇌	$CH_3COO^-(aq)$	+ $H_3O^+(aq)$
Initial	0	n = cV	en excès (solvant)		0	0
Intermédiaire	x(t)	cV − x(t)			0 + x(t)	0 + x(t)
Final (max.)	x_{max}	cV − x_{max}			0 + x_{max}	0 + x_{max}
Final (réel)	x_f	cV − x_f			0 + x_f	0 + x_f

CH_3COOH est le réactif limitant (l'eau est en excès) : $cV - x_{max} = 0$, donc $\mathbf{x_{max} = cV}$.

On détermine x_f à partir du pH mesuré : $n(CH_3COO^-) = n(H_3O^+) = x_f$, et $x_f = [H_3O^+]_{éq} \times V = 10^{-pH} \times V$.

TAUX D'AVANCEMENT FINAL T

$$\tau = x_f \div x_{max} = (10^{-pH} \times V) \div (cV) = 10^{-pH} \div c$$

Application numérique

$\tau = 10^{-3,7} \div (1,0 \times 10^{-2}) = 0,019 \approx \mathbf{1,9 \times 10^{-2}}$

$\tau \ll 1$: la transformation est très peu avancée, ce qui confirme que l'acide éthanoïque est un acide **faible**.

Application n°2 — ammoniac dans l'eau

Réaction base 1 + acide 2 ⇌ acide 1 + base 2, avec les couples NH_4^+/NH_3 et H_2O/HO^- :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

On mesure pH = 11,3, soit $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-11,3} \approx 5,0 \times 10^{-12}$ mol·L^{-1}.

Grâce au produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14} = [H_3O^+][HO^-]$, on en déduit $[HO^-]$:

$$[HO^-]_{éq} = K_e \div [H_3O^+]_{éq} = 10^{-14} \div 10^{-pH} = 10^{pH-14}$$

Comme $x_f = n(HO^-) = [HO^-]_{éq} \times V$, et $x_{max} = cV$:

$$\boldsymbol{\tau = x_f \div x_{max} = 10^{pH-14} \div c}$$

IV. Quotient de réaction et constante d'équilibre K

Le **quotient de réaction Q_R** caractérise l'état d'un système chimique, à un instant quelconque de son évolution. Pour une réaction générale aA + bB ⇌ cC + dD :

$$Q_R = ([C]^c \times [D]^d) \div ([A]^a \times [B]^b)$$

Le solvant (l'eau) et les espèces solides pures n'interviennent pas dans l'expression de Q_R.

Exemple

Pour $AH + HO^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$:

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

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K

$K = Q_{R,équilibre}$ (valeur du quotient de réaction une fois l'équilibre atteint)

- Si $Q_R < K \Rightarrow$ le système évolue dans le **sens direct**
- Si $Q_R > K \Rightarrow$ le système évolue dans le **sens indirect**

V. Indicateurs colorés

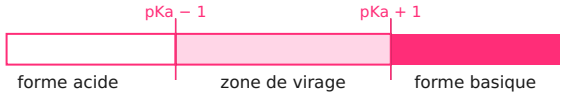
INDICATEUR COLORÉ

un indicateur coloré est une espèce chimique dont la couleur sous sa forme acide (H_{ind}) diffère de sa couleur sous sa forme basique (Ind^-) :

$$H_{ind} \rightleftharpoons Ind^- + H^+$$

Exemple : le bleu de bromothymol (BBT)

forme acide ⇒ jaune pâle • forme basique ⇒ rose soutenu



Le BBT réel vire du jaune (acide) au bleu (base) ; le dégradé ci-dessus utilise la palette du site à titre illustratif.

Détermination de la zone de virage

Pour percevoir un changement de couleur net, on considère qu'il faut un facteur 10 entre les concentrations des deux formes.

Cas n°1 — teinte basique franche : [Base] > 10[Acide]

$$[B]/[A] > 10 \Rightarrow \log([B]/[A]) > \log(10) = 1 \Rightarrow pH - pK_a > 1 \Rightarrow \mathbf{pH > pK_a + 1}$$

Cas n°2 — teinte acide franche : [Acide] > 10[Base]

$$1/10 > [B]/[A] \Rightarrow \log(1) - \log(10) > \log([B]/[A]) \Rightarrow -1 > \mathrm{pH} - \mathrm{pK_a} \Rightarrow \mathbf{pH < pK_a - 1}$$

Entre les deux ($pK_a-1 < pH < pK_a+1$), les deux formes coexistent en proportions comparables : c'est la **zone de virage**.

VI. Solution tampon

SOLUTION TAMPON
une solution tampon est une solution dont le **pH varie très peu** lors de l'ajout d'une petite quantité d'eau, d'acide ou de base, ou lors d'une faible dilution.

Une solution tampon est généralement obtenue en mélangeant, en quantités comparables, un acide faible AH et sa base conjuguée A^- (mélange équimolaire ou proche). D'après la relation d'Henderson, si [Base] ≈ [Acide], alors log([Base]/[Acide]) ≈ 0, donc **$pH \approx pK_a$** : le pH de la solution reste proche du pK_a du couple utilisé, et peu sensible aux perturbations.

VII. Cas particulier : les zwitterions (amphions)

Le mot *zwitterion* vient de l'allemand *zwitter* (« hybride » ou « double nature ») : la molécule porte simultanément une charge positive et une charge négative sur deux sites différents, sans charge nette apparente à l'échelle de la molécule entière.

Exemple : l'alanine, un acide aminé

Un acide aminé possède un groupe amine $-NH_2$ (basique, qui peut capter un ion H^+) et un groupe carboxyle $-COOH$ (acide, qui peut céder un ion H^+). En solution aqueuse, ces deux groupes, portés par la même molécule, échangent spontanément un ion H^+ par transfert intramoléculaire : le groupe carboxyle devient $-COO^-$ (chargé négativement) et le groupe amine devient $-NH_3^+$ (chargé positivement).

Charge globale selon la forme

Milieu	Forme prédominante	Charge globale
pH très acide (bas)	cationique : $-NH_3^+/-COOH$	+1
pH = point isoélectrique (pH_i)	zwitterion : $-NH_3^+/-COO^-$	0 (neutre)
pH très basique (élevé)	anionique : $-NH_2/-COO^-$	−1

Une espèce amphotère peut réagir à la fois comme un acide et comme une base — c'est le cas d'un zwitterion, qui possède un site acide ($-NH_3^+$) et un site basique ($-COO^-$).