

CHAPITRE 16 : pH DES SOLUTIONS ET RÉACTIONS ACIDE-BASE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Mars 2015

I. pH des solutions aqueuses

1. Définition

- Le caractère acide ou basique d'une solution est lié à sa concentration en ions oxonium H_3O^+ : plus leur concentration est élevée, plus la solution est acide et plus le pH est faible (solutions acides : $\text{pH} < 7$).
- Inversement, plus la concentration des ions oxonium est faible, plus la solution est basique et plus le pH est élevé (solutions basiques : $\text{pH} > 7$).
- Les solutions neutres présentent un pH égal à 7.
- **Définition** : le pH d'une solution est une grandeur adimensionnée (donc sans unité) qui mesure l'acidité de la solution. Le pH est défini par la relation suivante où la concentration est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

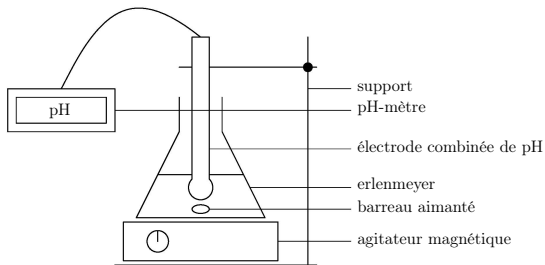
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Réciproquement, la connaissance du pH d'une solution permet de connaître sa concentration en ions oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

I. pH des solutions aqueuses

2. Mesure

- Le pH peut être mesuré de façon approximative avec un papier pH ou de façon précise à l'aide d'un pH-mètre convenablement étalonné et sous agitation magnétique.
- Le montage utilisé pour une mesure de pH à l'aide d'un pH-mètre est le suivant :



II. Réactions acido-basiques

1. Acides et bases au sens de Brönsted

- **Définition** : un acide est une espèce chimique capable de céder un (ou plusieurs) protons H^+ . On le note AH .
- **Définition** : une base est une espèce chimique capable de capter un (ou plusieurs) protons H^+ . On la note A^- .
- Remarque : lorsque l'acide AH perd un proton, il engendre une base A^- et lorsqu'une base A^- capte un proton, elle engendre un acide AH .
- Ainsi, les acides et les bases sont conjugués au sein de **couples acide/base** notés AH/A^- ou encore $AH = A^- + H^+$.

II. Réactions acido-basiques

2. Exemples de couples acide/base

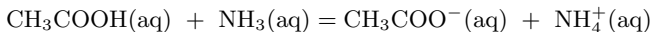
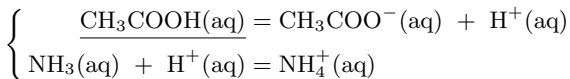
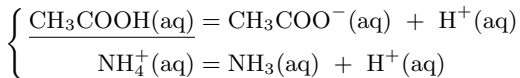
- Les couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{HO}^-(\text{aq})$
- ➡ Remarque : dans le premier couple, l'eau joue le rôle de base alors qu'elle joue le rôle d'acide dans le second. Une telle espèce chimique, pouvant jouer le rôle d'acide dans un couple et de base dans un autre couple est appelée une espèce **amphotère**. On dit aussi que c'est **un ampholyte**.
- Couple de l'acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$
- Couple de l'acide nitrique : $\text{HNO}_3(\text{aq})/\text{NO}_3^-(\text{aq})$
- Couple de l'ammoniac : $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq}) \dots$

II. Réactions acido-basiques

3. Réaction acido-basique

- **Définition** : une réaction acido-basique consiste en un transfert de proton de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple.

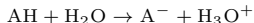
➡ Exemple : réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac



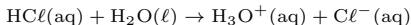
III. Acides forts et bases fortes

1. Les acides forts

- **Définition** : un acide fort est un acide qui réagit totalement avec l'eau lors de sa dissolution : l'acide AH n'existe donc pas en solution aqueuse :



- **Exemple** : le chlorure d'hydrogène est un acide fort et n'existe pas dans une solution d'acide chlorhydrique :



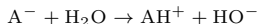
- **Conséquence** : il en résulte que la concentration effective en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est égale à la concentration c en soluté apporté dans le cas d'un acide fort. Ainsi, on peut aisément connaître le pH de la solution :

$$\boxed{pH = -\log c} \quad (\text{ACIDE FORT})$$

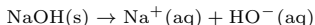
III. Acides forts et bases fortes

2. Les bases fortes

- **Définition** : une base forte est une base qui libère des ions hydroxyde HO^- au cours d'une réaction totale avec l'eau lors de sa dissolution : la base A^- n'existe donc pas en solution aqueuse :



- **Exemple** : la soude (ou hydroxyde de sodium) NaOH n'existe pas en solution aqueuse :



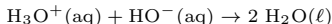
- **Conséquence** : il en résulte que la concentration effective en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ est égale à la concentration c en soluté apporté dans le cas d'une base forte. Ainsi, on peut aisément connaître le pH de la solution à 25°C :

$$\boxed{pH = 14 + \log c} \quad (\text{BASE FORTE À } 25^\circ\text{C})$$

III. Acides forts et bases fortes

3. Mélange d'un acide fort avec une base forte

- La réaction chimique ayant lieu entre un acide fort et une base forte est une **réaction totale**. C'est-à-dire qu'elle atteint l'avancement maximal x_{max} .
- Étant données les définitions d'un acide fort et d'une base forte, la réaction entre ces deux espèces se ramène systématiquement à :

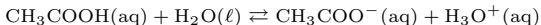


- Là aussi, il est aisé de prévoir par le calcul le pH d'un tel mélange, même si cela nécessite des calculs d'avancement et de quantités de matière.
- **ATTENTION : la réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique. Si les concentrations sont élevées, la réaction dégage de grandes quantités d'énergie et il peut y avoir des risques de projections et/ou de brûlures.**

IV. Acides faibles, bases faibles et équilibre chimique

1. Notion d'équilibre chimique

- Certains acides AH (appelés acides faibles) réagissent avec l'eau au cours d'une réaction qui n'est pas totale (elle n'atteint jamais x_{max}).
- En fin de réaction, les réactifs sont encore présents dans la solution et toutes les espèces figurant dans l'équation-bilan sont encore présentes en fin de réaction.
- On parle alors d'**équilibre chimique** et on le note : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- **Exemple** : l'acide éthanoïque est un acide faible et il en reste effectivement en solution, même après dissolution :



- **Remarque** : la base conjuguée A^- d'un acide faible est une base faible A^- , ce qui signifie que sa réaction avec l'eau mène à un état d'équilibre.

IV. Acides faibles, bases faibles et équilibre chimique

2. Constante d'acidité d'un couple acide/base

- Soit la réaction d'un acide faible avec l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
- **Définition** : la constante d'acidité du couple AH/A^- est donnée par :

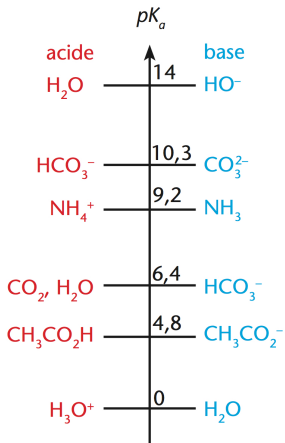
$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

- Les concentrations sont celles à l'état d'équilibre et n'évoluent plus. Cette constante **ne dépend que de la température**.
- On définit aussi une grandeur plus pratique à manipuler : $pK_A = -\log K_A$

IV. Acides faibles, bases faibles et équilibre chimique

2. Constante d'acidité d'un couple acide/base

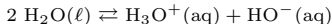
- Quelques exemples de pK_A :



IV. Acides faibles, bases faibles et équilibre chimique

3. Autoprotolyse de l'eau et produit ionique de l'eau

- L'eau étant à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, elle réagit sur elle-même suivant la réaction suivante :



- **Définition** : la constante d'équilibre de cette réaction est appelée **produit ionique de l'eau** : elle est donnée par :

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

- À 25°C, on a $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ et $pK_e = 14$

IV. Acides faibles, bases faibles et équilibre chimique

3. Autoprotolyse de l'eau et produit ionique de l'eau

- Remarque : pour une base forte pour laquelle $[\text{HO}^-] = c$, on a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$

et par conséquent

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = -\log K_e + \log[\text{HO}^-] = pK_e + \log c$$

V. Diagramme de prédominance d'un couple acide/base

1. Relation de Henderson-Hasselbach entre le pH et le pK_A

- Par définition, on a : $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$
- On en déduit : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = K_A \cdot \frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}}$
- Il s'ensuit que : $pH = -\log[H_3O^+] = -\log \left(K_A \cdot \frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}} \right)$
- Ce qui s'écrit encore : $pH = -\log K_A - \log \frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}} = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$

$$\boxed{pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}} \quad (\text{relation de Henderson-Hasselbach})$$

V. Diagramme de prédominance d'un couple acide/base

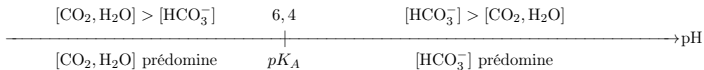
2. Domaines de prédominance

- Si $pH < pK_A$, alors $\log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} < 0$ et $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} < 1$ ce qui signifie que la forme acide AH est plus abondante que la forme basique A^- . On dit que l'acide prédomine.
- Si $pH > pK_A$, alors $\log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} > 0$ et $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} > 1$ ce qui signifie que la forme basique A^- est plus abondante que la forme acide AH. On dit que la base prédomine.
- Si $pH = pK_A$, alors $\log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = 0$ et $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = 1$ ce qui signifie que la forme basique A^- est aussi abondante que la forme acide AH. Les concentrations des deux espèces sont égales.

V. Diagramme de prédominance d'un couple acide/base

3. Diagramme de prédominance d'un couple acide/base

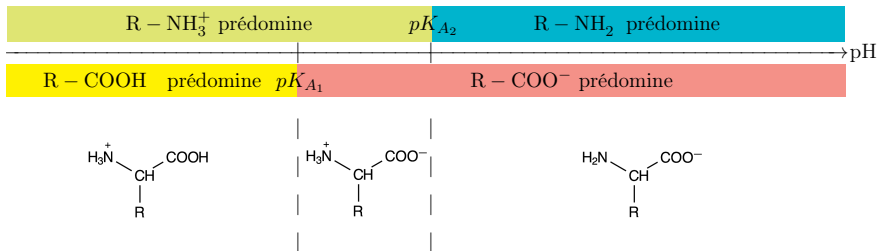
- Les résultats précédents sont reportés sur axe de pH appelé diagramme de prédominance.
- Exemple du diagramme de prédominance du couple $\text{CO}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$:



V. Diagramme de prédominance d'un couple acide/base

4. Application aux acides α -aminés

- Les acides α -aminés possèdent deux groupes caractéristiques ayant des propriétés acido-basiques.
- Un groupe carboxyle membre du couple $R - \text{COOH}/R - \text{COO}^-$ (pK_{A1}) et un groupe amino membre du couple $R - \text{NH}_3^+ / R - \text{NH}_2$ (pK_{A2})
- Une telle espèce chimique est donc caractérisée par deux pK_A différents (un pour chaque couple)



VI. Contrôle du pH en milieu biologique

- L'alanine est un acide α -aminé qui joue notamment un rôle dans la production des lymphocytes. Pour ce faire, le pH du milieu doit être compris entre 2,3 et 9,9 : il est donc important que des systèmes de contrôle puisse maintenir le pH dans cette fourchette.
- Le contrôle du pH dans le sang est, lui aussi, essentiel : il doit être maintenu à une valeur très proche de 7,4. Pour ce faire, plusieurs couples acide/base ayant des concentrations voisines en acide et en base sont présents et exercent un **effet tampon**.
- **Définition** : on appelle solution tampon une solution dont le pH varie très peu par ajout modéré d'acide, de base ou par faible dilution. Une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée à des concentrations voisines est un exemple de solution tampon.

EXERCICES :

① EXERCICES PP335-342 n°12, 27, 34

② EXERCICES PP354-361 n°3, 4, 8, 29