

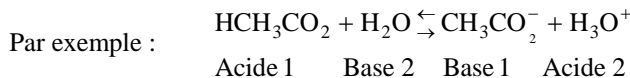
Les réactions acide-base

1. Acidité - Basicité

1.1. Définitions

- Arrhénius : n'envisage que le milieu aqueux - Dans l'eau, un acide donne H^+ (H_3O^+)
une base donne OH^-

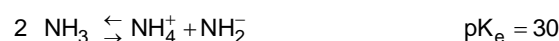
- Bronsted-Lowry (1922) : Un acide libère des protons (H^+) et une base accepte des protons



- * Notion de **couple acido-basique** (acide-base conjugués) qui fait intervenir le solvant (protique) qui est caractérisé par un équilibre d'auto-dissociation (constante d'équilibre K_e)

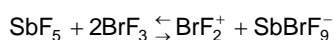
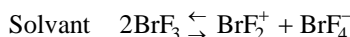


- * Exemples de solvants protiques :

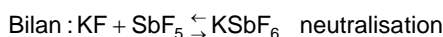


Dans un **solvant protique**, la force de l'acide dépendra du solvant car celui-ci participe par son auto-dissociation. (HCH_3CO_2 est un acide faible dans l'eau - $pK_a=4.75$ - mais une base en milieu H_2SO_4 pur).

Un acide est une substance qui, dissoute dans un solvant ionisable, donne naissance à des cations identiques à ceux formés par le solvant dans sa réaction d'auto-dissociation.



- * Exemple d'un **solvant aprotique** : $KF + BrF_3 \rightleftharpoons K^+ + BrF_4^-$



- **LEWIS (1923)** : Un acide est un accepteur d'électrons (BrF_3, H^+), une base est un donneur d'électrons (NH_3, OH^-). La plupart des coordinats usuels peuvent être considérés comme des bases de LEWIS et tous les cations sont des acides de LEWIS.

1.2. Mesure de l'acidité

En fait $pH = -\log a_{H^+} = -\log(\gamma_{H^+} \cdot [H^+])$ où a_{H^+} est l'activité, γ_{H^+} le coefficient d'activité et $[H^+]$ la concentration. Dans le cas des solutions peu concentrées, le coefficient d'activité de H^+ est voisin de 1; on confond alors activité et concentration et on écrit alors que $pH = -\log[H^+]$.

Ceci n'est qu'une approximation qui joue souvent sur la première décimale de la valeur du pH (un pHmètre mesure l'activité de H^+ , il donne donc la valeur correspondant à la vraie définition du pH, par exemple, il mesure pour une solution HCl 0.1M un $pH=1.1$ et non de 1). Les facteurs qui affectent l'activité d'un ion (son coefficient d'activité) sont la taille effective de l'ion, les autres ions et le solvant qui exercent un champ électrique sur l'ion (force ionique de la solution).

La **force ionique I** d'une solution est définie par la relation : $I = \frac{1}{2} \sum_j c_j \cdot z_j^2$ où c_j est la concentration et z_j est la charge de l'espèce ionique j .

Dans le cas de H^+ , le tableau suivant illustre la variation du coefficient d'activité avec la force ionique de la solution:

I_c (mole/l)	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
γ	0.975	0.966	0.931	0.914	0.86	0.83

Le **coefficient d'activité** tend vers 1 pour des faibles concentrations (environ $<10^{-4}$ M) On pourra calculer la différence de pH observée dans deux solutions acides de même concentration en H^+ (mais de force ionique différente liée à la présence ou non d'autres espèces ioniques) correspondant aux valeurs extrêmes du coefficient d'activité fournies dans ce tableau.

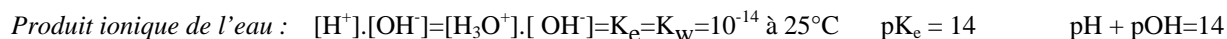
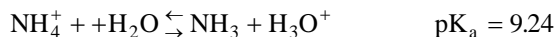
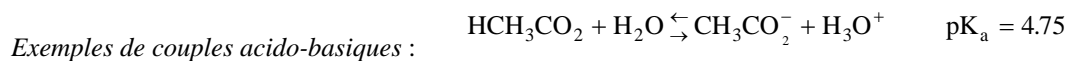
2. Calculs de pH en milieu aqueux

Utilisation des logarithmes décimaux :

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b \quad \log(a / b) = \log a - \log b \quad \log(1 / a) = -\log a = \text{colog} a = p(a)$$

2.1. Constantes d'acidité et domaine de pH.

- Seule la notion d'acidité compte et on ne définit que des constantes d'acidité.



- Le domaine d'acidité s'étend de 0 à 14. L'activité du solvant (ici l'eau) est toujours égale à 1.

2.2. pH des électrolytes forts.

- On écrit les réactions entre les espèces en présence : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- On écrit les relations existant entre les concentrations des espèces (c_0 est la concentration introduite d'acide) :
 - Relation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ {1}
 - Relation de conservation des espèces : $[\text{A}^-] = c_0$ {2}
 - Constantes d'équilibres - (pas d'équilibre car la dissociation de l'acide est totale).
 - Produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_e$
- Des relations {1, 2} on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 + [\text{OH}^-]$, le milieu étant très acide, $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant c_0 . Il reste :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 \text{ et } pH = -\log c_0.$$

- Si le milieu est très dilué $[\text{OH}^-]$ n'est plus négligeable.
- Si le milieu est très concentré, le pH diminue car la dissociation n'est plus totale.

2.3. pH des électrolytes faibles.

- Equilibres : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ {1}
- Relation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ {2}
- Relation de conservation des espèces : $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = c_0$ {3}
- Constantes d'équilibres : $K_a \cdot [\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]$ {4}
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ {5}

Dans la relation {4} on remplace les termes de concentration de HA et A^- évalués respectivement dans {2,3}. On obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e = K_a(c_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]))$. On peut faire les approximations suivantes (à valider postérieurement):

- Le milieu est acide: (si K_a n'est pas trop faible), alors $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, il reste : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a(c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])$
- Le milieu est un milieu acide faible (peu dissocié) : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_0$, il reste : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot c_0$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_0)$$

Application numérique : HCH_3CO_2 0.05M, $pK_a = 4.75$ $pH = 3.03$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-3} \Rightarrow [\text{OH}^-] \approx 10^{-11}$.

L'approximation est valable car $C_0/[\text{H}_3\text{O}^+] = 50 > 10$

HCH_3CO_2 10^{-5} M, $pK_a = 4.75$ $pH = 5,15$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-5,15} \Rightarrow [\text{OH}^-] \approx 10^{-8,85}$

L'approximation n'est valable car $C_0/[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,1 < 10$

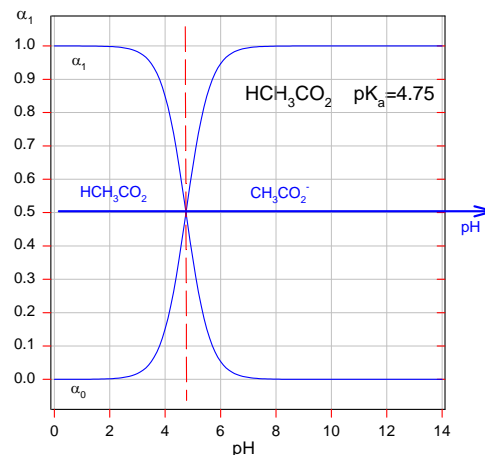
3. Diagramme de prédominance

$$\text{Coefficient de dissociation : } \alpha_0 = \frac{\text{nombre de moles HA dissociées}}{\text{nombre total de moles HA}} = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$\text{Coefficient de formation : } \alpha_1 = \frac{[HA]}{c_0} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}, \text{ avec } \alpha_0 + \alpha_1 = 1.$$

On trace $\alpha_0 = f(\text{pH})$ et $\alpha_1 = f(\text{pH})$ (point d'inflexion à $\text{pH} = \text{p}K_a$).
Toute verticale permet d'obtenir les proportions relatives des formes acido-basiques.

Le graphe linéaire de prédominance des espèces (ultérieurement appelé - *Diagramme de prédominance* -) est obtenu pour $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$ où on a :
 $\text{pH} = \text{p}K_a$



4. Diagrammes logarithmiques de molarité (D.L.M.)

Le diagramme logarithmique de molarité s'obtient en traçant les courbes $\log [c]_i = f(\text{pH})$ représentant la variation des concentrations en fonction du pH pour toutes les espèces présentes dans la solution.

1 - Construction d'un D.L.M.

On choisit comme exemple un diacide H_2A (A.N. : H_2S , $\text{p}K_1=7.05$ et $\text{p}K_2=12.92$, $c_0=0.1M$).

- Espèces présentes : H_3O^+ , OH^- , H_2A , HA^- , A^{2-} ,
- Relations : $\log[H_3O^+] = -\text{pH}$; $\log[OH^-] = \text{pH} - 14$

$$[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = c_0 \text{ que l'on peut écrire : } [A^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right) = c_0$$

si on pose : $D = \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)$ on obtient l'expression des valeurs des concentrations :

$$[A^{2-}] = \frac{c_0}{D} \quad ; \quad [HA^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2 \cdot D} \quad ; \quad [H_2A] = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2 \cdot D}$$

Il faut déterminer les valeurs possibles pour D dans les domaines de prédominance des 3 espèces H_2A , HA^- et A^{2-} :

⊗ Si $\text{pH} < \text{p}K_1$: H_2A est l'espèce majoritaire :

$$[H_2A] \approx c_0 \text{ et } D \approx \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \text{ alors } ; \quad [HA^-] = \frac{K_1 \cdot c_0}{[H_3O^+]} \quad ; \quad [A^{2-}] = \frac{c_0 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = \log c_0 \quad ; \quad \log[HA^-] = \text{pH} - \text{p}K_1 + \log c_0 \quad ; \quad \log[A^{2-}] = 2\text{pH} - \text{p}K_1 - \text{p}K_2 + \log c_0$$

⊗ Si $\text{p}K_1 < \text{pH} < \text{p}K_2$: HA^- est l'espèce majoritaire :

$$[HA^-] \approx c_0 \text{ et } D \approx \frac{[H_3O^+]}{K_2} \text{ alors } ; \quad [H_2A] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_1} \quad ; \quad [A^{2-}] = \frac{c_0 \cdot K_2}{[H_3O^+]}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = -\text{pH} + \text{p}K_1 + \log c_0 \quad ; \quad \log[HA^-] = \log c_0 \quad ; \quad \log[A^{2-}] = \text{pH} - \text{p}K_2 + \log c_0$$

⊗ Si $\text{p}K_2 < \text{pH}$: A^{2-} est l'espèce majoritaire :

$$[A^{2-}] \approx c_0 \text{ et } D \approx 1 \text{ alors } ; \quad [HA^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2} \quad ; \quad [H_2A] = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = -2\text{pH} + \text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \log c_0 \quad ; \quad \log[HA^-] = -\text{pH} + \text{p}K_2 + \log c_0 \quad ; \quad \log[A^{2-}] = \log c_0$$

◇ Points singuliers :

⊗ Si $\text{pH} = \text{pK}_1$: HA^- et H_2A sont majoritaires : $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-] = \frac{c_0}{2}$ d'où $\log[\text{H}_2\text{A}] = \log[\text{HA}^-] = \log c_0 - 0.3$

⊗ Si $\text{pH} = \text{pK}_2$: HA^- et A^{2-} sont majoritaires : $[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}] = \frac{c_0}{2}$ d'où $\log[\text{HA}^-] = \log[\text{A}^{2-}] = \log c_0 - 0.3$

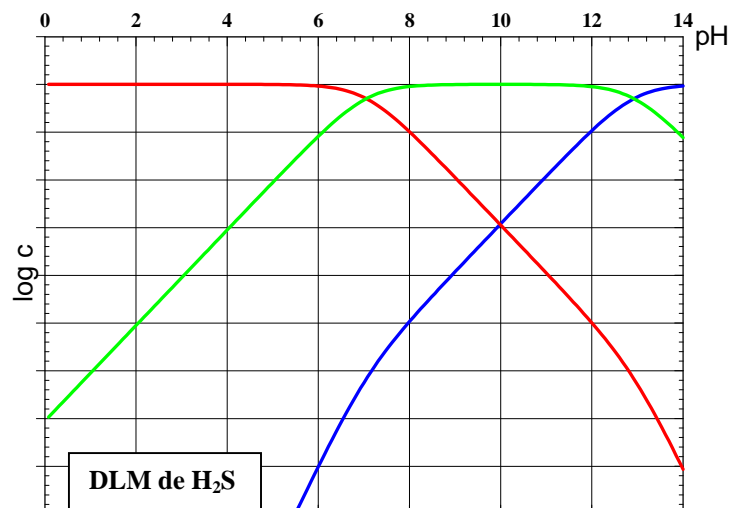
⊗ Si $\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$ (pH d'un ampholyte) $\log[\text{H}_2\text{A}] = \log[\text{A}^{2-}] = \frac{\text{pK}_1 - \text{pK}_2}{2} + \log c_0$

 ◇ Remarques :

* à $\text{pH} = \text{pK}$, les courbes concernées se coupent à 0.3 au-dessous de la droite $\log c_0$.

* toutes les expressions $\log c_i = f(\text{pH}, \text{pK}, c_0)$ contiennent le terme $\{+\log c_0\}$: ceci permet de tracer un DLM valable pour toute concentration initiale. Il suffit de fixer l'ordonnée avec la valeur locale c_0 .

* quand l'origine des concentrations est fixée, on peut alors tracer $\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\log[\text{OH}^-]$ - (on peut aussi ici superposer le DLM de H_2S avec le DLM de l'eau en faisant coïncider les 2 origines).



2 - Applications et exemples

 ● pH d'une solution d'acide faible :

H_2S , $\text{pK}_1=7.05$, $\text{pK}_2=12.92$, $c_0=0.1\text{M}$

◇ Relation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$ {1}

◇ Relation de conservation des espèces : $[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = c_0$ {2}

C'est un milieu acide : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$. Dans la relation {1}, il reste $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-]$. On lit graphiquement $\text{pH}=4$ après avoir tracé $\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'origine fixée par la valeur choisie pour c_0

 ● pH d'une solution de sel(s) : NaHS 0.1M - La dissociation du sel est totale - $\text{NaHS} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HS}^-$

◇ Relation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = 2 \cdot [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$ {1}

◇ Relation de conservation des espèces : $[\text{Na}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = c_0 = 0.1$ {2}

{1} - {2} = {3} $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{S}]$ {3}

HS^- est l'espèce prédominante (elle évoluera peu car l'acide est faible) : donc $7.05 < \text{pH} < 12.92$. Dans ce domaine de pH :

$[\text{H}_2\text{S}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-] < [\text{S}^{2-}]$

il reste : $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}]$ On trouve $\text{pH}=9.8$

Un traitement plus rigoureux ne tenant pas compte de la 2ème approximation ($[\text{OH}^-] < [\text{S}^{2-}]$) donne $\text{pH}=9.85$

- **pH d'un mélange d'acide et de base** : 20mL de NaOH 0,25M, 30 mL de Na₂S 0,3M, 50mL de H₂S 0,2M
 - ◇ Les concentrations sont au départ : [Na⁺] = 0,25M, [H₂S] = 0,1M, [S²⁻] = 0,1M [OH⁻] = 0,05M
 - ◇ réaction de neutralisation (base plus forte avec acide plus fort) : NaOH + H₂S → Na⁺ + HS⁻ + H₂O
on a alors une solution de concentration [Na⁺] = 0,25M, [H₂S] = 0,05M, [HS⁻] = 0,05M [S²⁻] = 0,1M
 - ◇ puis H₂S + S²⁻ → 2 HS⁻ (K = 10^{5,92} >> 1) d'où [HS⁻] = 0,15M [S²⁻] = 0,05M
 - ◇ S²⁻ est une base relativement forte : (on voit bien sur le DLM que OH⁻ n'est pas négligeable)
il faut considérer l'équilibre : S²⁻ + H₂O ↔ HS⁻ + OH⁻ K_{b2} = 10^{-14+pKa2} = 10^{-1,08}

soit $K_{b2} = \frac{[OH^-][HS^-]}{[S^{2-}]}$ avec $\begin{cases} [HS^-] + [S^{2-}] = 0,2M & (\text{on néglige } H_2S) \\ [Na^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] & (\text{on néglige } H_3O^+) \end{cases}$

on trouve une équation du 2^{ème} degré [OH⁻] = 0,017 M soit pH=12,2
ou on utilise le **DLM tracé pour C₀=0,2M**: on voit que [S²⁻] = 2[OH⁻] avec [OH⁻] + [S²⁻] = 0,05M

V - Neutralisation acide-base.

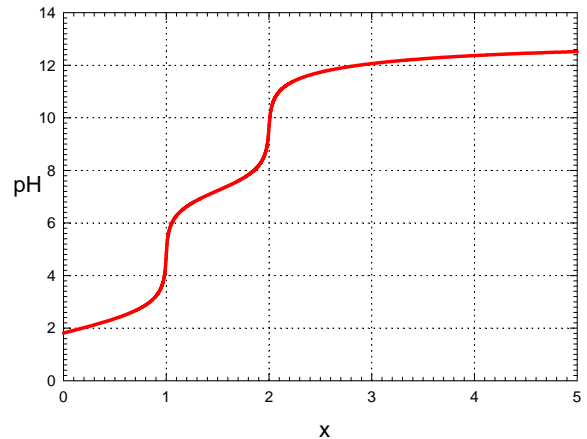
A un acide HA (pK_a, concentration initiale c₀), on ajoute une base forte BOH (volume versé V_b).

On trace la courbe pH=f(V_{base}), les points importants sont les suivants:

- Points d'équivalence à : pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 log c₀ pour un monoacide ou la dernière acidité d'un polyacide
- Demi-équivalence (domaine tampon) pour pH=pK_a, autour de cette valeur on a : $pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$

On peut remarquer sur la **courbe de neutralisation de l'acide phosphorique H₃PO₄** (pK₁=2,16, pK₂=7,21, pK₃=12,32) que la neutralisation de la 3ème acidité de n'est pas visible.

- ◇ Pour la première équivalence, on a le pH de l'ampholyte H₂PO₄⁻: $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 4,7$
- ◇ Pour la deuxième équivalence, on a le pH de l'ampholyte: HPO₄²⁻: $pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9,75$
- ◇ Pour la troisième équivalence, on aurait le pH d'une solution de la base PO₄³⁻



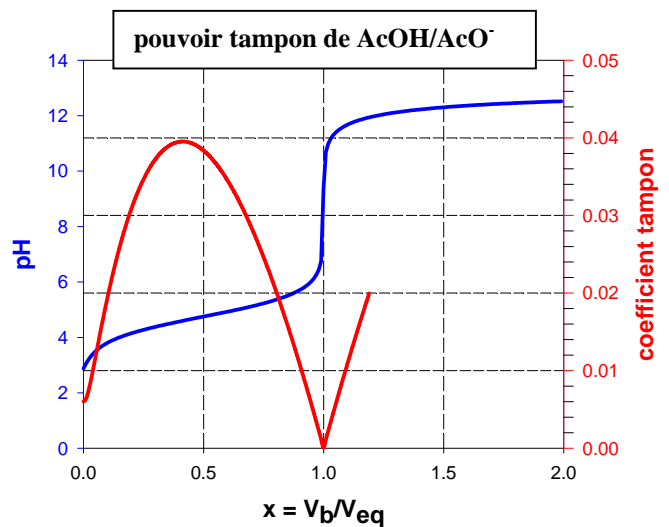
VI - Pouvoir tampon.

On définit le coefficient tampon de Van Slyke pour un mélange de couples acido-basiques HA_i / A_i⁻ :

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH}$$

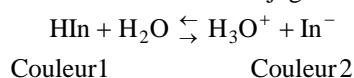
$$\text{soit } \beta = 2,3 \cdot \left([H_3O^+] + [OH^-] + \sum_i \frac{[A_i^-] \cdot [HA_i]}{c_i} \right)$$

- Le pouvoir tampon croît avec β et est maximum pour x≈0,5
soit [A⁻] = [AH]
- Exemples de mélanges tampon:
 - Acide fort β=2.3 [H₃O⁺]
 - Base forte β=2.3 [OH⁻]
 - NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄ 0,025M β=0.03 à pH=6,86
(utilisé dans le dentifrice)
 - KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O 0,05M β=0.07 à pH=1.68
 - hydrogénophthalate de potassium 0,05M β=0.02 à pH=4



7. Les indicateurs de virage.

L'indicateur est un acide faible dont les formes acide et base conjuguées ont des couleurs différentes :



Théoriquement le virage se produit dès l'égalité des concentrations, mais le virage visuel a lieu quand une espèce prédomine. On considère que cette condition est réalisée quand une forme de l'indicateur est 10 fois plus concentrée que l'autre.

On a alors $[\text{In}^-] = 10 \cdot [\text{HIn}]$ si la forme basique est majoritaire. D'où :

$$K_a = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} = \frac{10 \cdot [\text{HIn}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} = 10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Le domaine de virage de l'indicateur d'acidité est donc : $\text{p}K_a \pm 1$

Indicateur	pK _a	Zone de virage - couleurs
Hélianthine	3,4	(3,2-4,5) Rouge au Jaune Orangé
Bleu de bromophénol	4,1	(3,0-4,6) Jaune au Bleu violet
Rouge de phénol	7,3	(6,4-8,0) Jaune au Rouge
Phénolphtaléine	9,2	(8,0-10) incolore au rouge-violet