**CHAPITRE V EQUILIBRES ACIDE-BASE**

**Définition: La réaction acide-base**

**Notion de couple acide –base**

Définition :

D'après Brønsted :

Un **acide** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de céder un proton H+

Une **base** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H+

Exemple: Acides, bases

HCl, HNO3, CH3COOH, NH4+ sont des acides

HO–, CH3COO–, NH3 sont des bases

On peut écrire deux types d'équilibre chimique décrivant le passage de l'acide à la base (et vice-versa) par transfert d'un proton H+ :

**AH ↔ A–  + H+**

ou

**BH+  ↔ B + H+**

L'acide et la base reliés par les équations ci-dessus sont dit **conjugués**. Ils constituent un **couple acide/base** est noté : AH/A–  ou BH+/B.

**Définition:Polyacide – polybase - ampholyte**

Une espèce pouvant céder plusieurs protons est un polyacide. L'acide phosphorique H3PO4 peut céder 3 protons et l'acide sulfurique H2SO4 peut en céder 2.

Une espèce pouvant capter plusieurs protons est une polybase. L'ion carbonate CO32– peut capter 2 protons pour former H2CO3 (dioxyde de carbone en solution aqueuse CO2,H2O)

Une espèce moléculaire ou ionique qui peut se comporter comme un acide ou comme une base est un ampholyte (ou une espèce amphotère). L'exemple le plus courant est celui de l'eau H2O qui est impliquée dans les deux réactions acide-base suivantes :

Eau Acide : H2O : **H2O** = HO– + H+  couple **H2O**/HO–

Eau Base : H2O : H3O+ = **H2O** + H+  couple H3O+/**H2O**

**Définition:Force d'un acide ou d'une base**

**Acide fort – base forte**

En solution aqueuse, tous les acides ou toutes les bases ne se comportent pas de la même façon selon leur aptitude plus ou moins grande à libérer ou capter un proton. On définira ainsi deux types d'acide et de base :

Les **acides forts** et les **bases fortes** qui réagissent avec l'eau de manière totale.

Un acide fort AH sera totalement dissocié dans l'eau en ions A– et H3O+ selon la réaction :

AH + H2O = A– + H3O+

Une base forte A– sera totalement convertie dans l'eau en molécules AH et en ions HO– selon la réaction :

A– + H2O = AH + HO–

(si la base forte est notée B, on peut aussi écrire B + H2O = BH+ + OH–)

Les acides H3O+, HCl ou HNO3, sont des exemples d'acides forts. Les bases HO– ou NH2– sont des exemples de bases fortes.

L'acide H3O+ est ainsi l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau. De même, la base HO– est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

**Acide faible – base faible**

Les **acides faibles** et les **bases faibles** qui réagissent avec l'eau de manière partielle.

Les acides faibles ne se comportent pas tous de la même façon en solution aqueuse. Certains réagiront faiblement avec l'eau tandis que d'autres seront assez fortement déprotonés. La force d'un acide faible est ainsi caractérisée par la constante d'équilibre, notée KA, de sa réaction avec l'eau (équation de Henderson) :

AH + H2O = A– + H3O+

KA = [A-].[H3O+]/[AH]

La constante KA définie précédemment est appelée**constante d'acidité** du couple AH/A–. Cette constante est un indicateur de la force d'un acide ou d'une base faible en solution aqueuse.

**Définition: Constante de basicité**

La mise en solution d'une base faible conduit à l'équilibre suivant :

A– + H2O = AH + HO–

Pour cet équilibre, on peut définir une **constante de basicité KB** donnée par la relation :

KB = [AH].[OH-]/[A-]

**Définition:La réaction acide-base**

Les protons H+ n'existant pas librement dans l'eau, un acide ne pourra céder un proton que s'il est mis en présence d'une base pouvant l'accepter. La réaction de transfert de proton est appelée **réaction acide-base** et s'écrit :

Acide 1 + Base 2 = Base 1 + Acide 2

Exemple:La réaction acide-base

CH3COOH + H2O ↔ CH3COO–  + H3O+

Acide 1 + Base 2 ↔ Base 1 + Acide 2

Les couples acide-base impliqués sont les couples CH3COOH/CH3COO– et H3O+/H2O.

L'eau peut intervenir à la fois comme acide et comme base dans une réaction acide-base. On parlera alors de réaction d'autoprotolyse de l'eau :

H2O + H2O = H3O+ + HO–

La constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse vaut :

Pour l’eau pure et à 25 °C, on a Ke = [H3O+].[HO–] = 10-14

**Définition:Le pH**

Par définition, le pH d'une solution diluée indique la quantité de protons présents dans un milieu donné. La valeur du pH est déterminée par la formule :

Si [H3O+] = [HO–] la solution est neutre

Si [H3O+] > [HO–] la solution est acide

Si [H3O+] < [HO–] la solution est basique

A 25°C, une solution est neutre si [H3O+] = [HO–] = 10-7 mol.L-1 (car Ke = 10-14 à cette température). Le pH d'une telle solution sera donc égal à 7.

**Exemple:Calcul du pH dans des cas simples**

**Acide fort – Base forte**

**Acide fort**

Un acide fort étant totalement dissocié en solution, la concentration en ion H3O+ dans la solution est alors égale à la concentration C de l'acide.

pH = -log [H3O+] = -log Ca

**Base forte**

Une base forte réagit totalement en solution, la concentration en ion HO– dans la solution est alors égale à la concentration Cb de la base.

On montrerai que pH = 14 + log Cb

**Acide faible – Base faible**

**Acide faible**

Un acide faible AH étant partiellement dissocié en solution, la concentration en ion H3O+ dans la solution n'est pas égale à la concentration Ca de l'acide. Seule une fraction de cette acide réagit avec l'eau pour donner la base conjuguée A– et des ions H3O+. La quantité restante d'acide demeure sous sa forme AH.

La solution contient ici 2 acides (AH et H2O) et une seule base (H2O). Deux réactions sont donc possibles :

(1) H2O + H2O = HO– + H3O+ Ke = 10-14

(2) AH + H2O = A– + H3O+ KA = 10-pKA

En règle générale, KA >> Ke, donc la réaction (2) sera la réaction prépondérante. Pour déterminer le pH, on déduit la relation suivante :

pH=0,5.(pKA - logCa)

A l'issue du calcul, on doit vérifier a posteriori si l'hypothèse formulée ici était correcte : le pH doit être inférieur à pKA–1.

**Base faible**

Le traitement de ce cas est similaire à celui effectué pour l'acide faible. Une base faible réagit partiellement en solution, la concentration en ion HO– dans la solution n'est donc pas égale à la concentration Cb de la base. Seule une fraction de cette base réagit avec l'eau pour donner l'acide conjuguée AH et des ions HO-. La quantité restante d'acide demeure sous sa forme A–.

La solution contient ici 2 bases (A– et H2O) et un seul acide (H2O). Deux réactions sont donc possibles :

(1) H2O + H2O = HO– + H3O+ Ke = 10-14

(2) A– + H2O = HO– + AH KB = Ke/KA

En règle générale, KB >> Ke, donc la réaction (2) sera la réaction prépondérante.

En supposant que K = KB est petit (KB < 10-3 soit KA > 10-11 ou pKA < 11), on en déduit :

pH = 7 + 0,5.(pKA + logCb)

A l'issue du calcul, on doit vérifier a posteriori si l'hypothèse formulée ici était correcte :le pH doit être supérieur à pKA +1.

**Définition:**

**Mélange d'acides – mélange de bases**

Nous développerons ici le cas d'un mélange de deux acides. Les conclusions obtenues dans la suite de ce paragraphe sont transposables aux mélanges de bases.

Dans le cas où la solution contient deux acides en proportions sensiblement équivalentes, deux cas se présentent :

Si la différence de pKA entre les deux acides est au moins supérieure à 2 (http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Nice_2014/res/math8.pngpKA > 2), c'est l'acide le plus fort qui imposera le pH à l'ensemble de la solution.

Si la différence de pKA entre les deux acides est inférieure à 2 (http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Nice_2014/res/math8.pngpKA < 2), le pH est obtenu en sommant les quantités d'ions H3O+ apportés par chacun des deux acides :

pH = -0,5.(KA1.C1 + KA2.C2)

**Définition:**

**Mélange d'un acide faible et d'une base faible**

Mélange d'un acide et de sa base conjuguée

Dans le cas où la solution contient un acide faible de concentration Ca et sa base conjuguée de concentration Cb, le pH de la solution est directement obtenu à l'aide de la formule exprimant la constante d'acidité.

pH = pKA + log [Cb]/[Ca]

**Définition:**

**Solution tampon – pouvoir tampon**

**Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :**

- par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts

- par dilution modérée (donc par ajout d'eau)

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution est égal au pKA du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

**Comment vérifier l'efficacité d'une solution tampon ?**

On peut quantifier l'effet tampon d'une solution en calculant par exemple la variation du pH de cette solution, notée http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Nice_2014/res/math8.pngpH, lors d'un faible ajout d'un acide fort ou d'une base forte. Plus la valeur de http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Nice_2014/res/math8.pngpH est faible, plus l'incidence sur le pH de l'ajout d'acide ou de base dans la solution est faible, et donc plus l'effet tampon de la solution est important.