

Ch.C5 Acides & Bases

Dans ce chapitre

I. Notions fondamentales	2
I.1. Définitions	2
I.2. Échelle de pH	2
I.3. Définition du pH	2
I.4. Produit ionique de l'eau	3
II. Couple acide/base	3
II.1. Demi-équation protonique	3
II.2. Constante d'acidité	3
II.3. Acides forts et faibles	4
II.4. Diagrammes de prédominance d'un couple	4
II.5. Courbe de distribution d'un couple	5
II.6. Polyacides	5
II.7. Degré de dissociation	5
III. Application aux acides aminés	7
III.1. Propriétés des groupes amino et carboxyle	7
III.2. Chaînes latérales acido-basiques	8
IV. Réaction entre deux couples	8
V. Les solutions tampons	9
VI. Titrages acide/base	10
VI.1. Titrages pH-métriques	10
VI.1.1. Principes généraux	10
VI.1.2. Méthode des tangentes	10
VI.1.3. Titration d'un acide fort	11
VI.1.4. Titration d'une base forte	11
VI.1.5. Titration d'un acide faible	11
VI.1.6. Titration d'une base faible	12
VI.1.7. Titration de polyacides ou de polybases	12
VI.2. Titrages colorimétriques	13

I. Notions fondamentales

I.1. Définitions

Définitions selon Brønsted

Un **acide** est une espèce chimique capable de **perdre** un proton H^+ .

Une **base** est une espèce chimique capable de **gagner** un proton H^+ .



Une réaction acide-base est un **transfert de proton H^+** d'un acide vers une base.

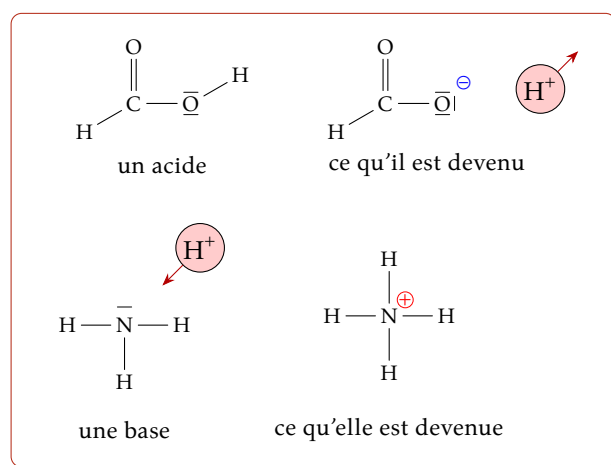
L'**acide** est un **donneur de proton**.

La **base** est un **receveur de proton**.

Remarques.

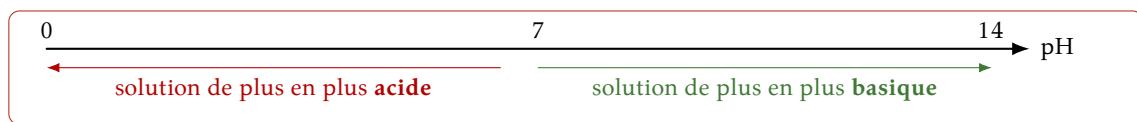
- La présence d'atomes H ne suffit pas à faire d'une espèce chimique un acide. Une espèce $A-H$ peut libérer un H^+ si la liaison $A-H$ présente un caractère ionique assez marqué, c'est-à-dire si l'atome A est nettement plus électronégatif que H.
- Pour avoir les propriétés d'une base, une espèce chimique doit comporter un atome **porteur d'un doublet non-liant**.

Ex. NH_3 , H_2O .



I.2. Échelle de pH

L'échelle de pH permet de comparer l'acidité ou la basicité des solutions. Le pH est *sans unité*.



Le pH se mesure avec **du papier pH** (changement de couleur) ou avec un appareil : le **pH-mètre**.

I.3. Définition du pH

On peut calculer le pH d'une solution, connaissant la concentration molaire des ions H_3O^+ .

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

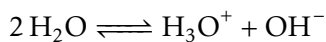
Cette concentration se note $[H_3O^+]$ au lieu de « C ».

	A	B	C	D	E	F
① pH		8,0		4,5		1,5
② $[H_3O^+]$ (mol·L ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-7}$		0,006	

TAB. 1 – Compléter le tableau.

I.4. Produit ionique de l'eau

L'eau peut réagir sur elle-même :



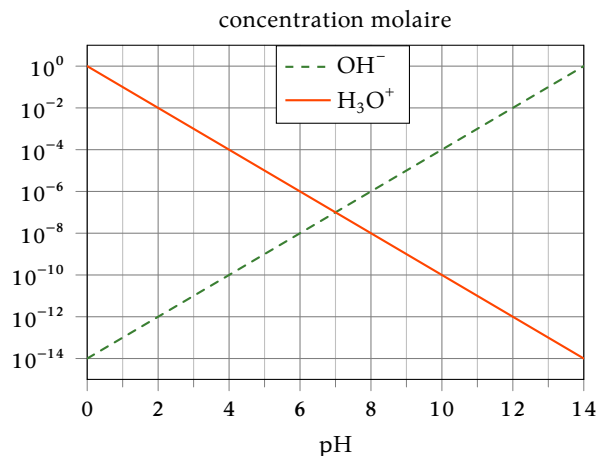
autoprotolyse de l'eau

Cet équilibre chimique est établi dans **toute solution aqueuse** (acide, basique, neutre).

La constante d'équilibre est notée :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

produit ionique de l'eau



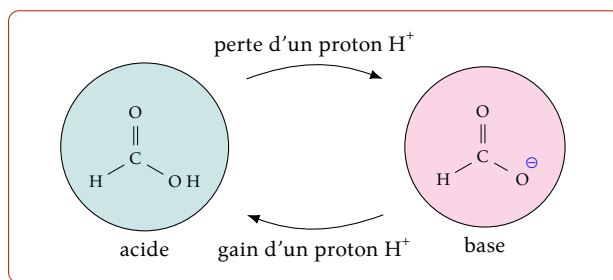
II. Couple acide/base

II.1. Demi-équation protonique

La perte d'un proton est réversible, dans la plupart des cas ; l'acide se transforme donc en une base.

Les deux espèces forment un **couple acide/base**.

Les espèces chimiques d'un même couple sont qualifiées de **conjuguées**.



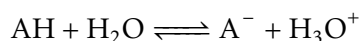
Les demi-équations de **perte d'un proton** ou de **gain d'un proton** illustrent la transformation d'acide en sa base conjuguée, ou inversement. Elles s'écrivent donc dans les deux sens.

couple	demi-équation
$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_3 = \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \quad \text{perte d'un H}^+$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ \quad \text{gain d'un H}^+$

TAB. 2 – Exemples de demi-équations protoniques.

II.2. Constante d'acidité

La **constante d'acidité** K_a du couple est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau :



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

On définit également : $\text{p}K_A = -\log K_a$ donc $K_a = 10^{-\text{p}K_A}$

Cette expression peut aussi s'écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \quad \text{relation de Henderson}$$

Nom de l'acide	acide	base	K_a	pK_A
chlorhydrique	HCl	Cl^-	$1 \cdot 10^7$	-7
sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	$1 \cdot 10^2$	-2
oxonium	H_3O^+	H_2O	_____	_____
hydrogénosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
méthanoïque	HCOOH	$HCOO^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
éthanoïque	CH_3-COOH	CH_3-COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
ammonium	NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
eau	H_2O	OH^-	_____	_____

TAB. 3 – Constantes d'acidité de quelques couples (à 25°C). Le pK_A d'un couple varie en sens inverse de la constante K_a .

II.3. Acides forts et faibles

Définition : acides forts et faibles

- Un acide est dit **fort** s'il réagit avec l'eau de façon **totale** : $K_a \gg 1$
- Un acide est dit **faible** s'il réagit avec l'eau de façon **limitée** : $K_a \ll 1$

Des définitions similaires s'appliquent pour les bases fortes et faibles.

Les acides de $pK_A \lesssim 0$ sont considérés comme forts.

Les bases de $pK_A \gtrsim 14$ sont considérés comme fortes.

Un acide fort se transforme intégralement dans l'eau pour produire l'ion H_3O^+ . Par conséquent, **l'ion H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister** en solution aqueuse. Une solution obtenue par dissociation d'un acide fort a pour principal soluté l'ion H_3O^+ .

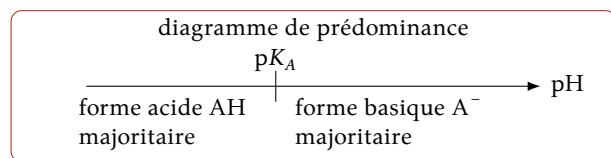
De même, **l'ion OH^- est la base la plus forte** en solution aqueuse ; une solution obtenue avec une base forte a pour principal soluté l'ion OH^- .

Dans un couple, à mesure que le pK_A diminue, l'acide est de plus en plus fort, et sa base conjuguée de plus en plus faible, et inversement. (ajouter flèches dans le TAB. 3)

II.4. Diagrammes de prédominance d'un couple

Un acide faible se trouvant *a priori* partiellement dissocié, il est accompagné de sa base conjuguée. Le **diagramme de prédominance** permet d'établir rapidement quel membre du couple est majoritaire en solution.

Le pK_A d'un couple est la valeur de pH pour laquelle le mélange contient **autant d'acide que de sa base conjuguée**.



$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad (\text{Henderson})$$

$$\text{Si } [AH] = [A^-] \text{ alors } pH = pK_A + \log 1 = pK_A$$

$$K_a = [H_3O^+]$$

Animation en ligne :

<https://www.geogebra.org/m/ba8d42ga>

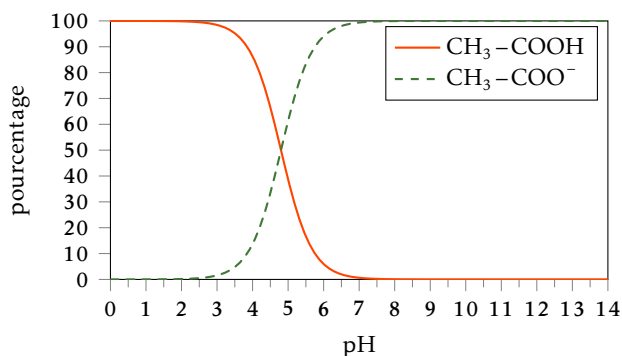


II.5. Courbe de distribution d'un couple

Une courbe de distribution donne le pourcentage de chaque forme du couple en fonction du pH.

Les deux courbes se croisent à $\text{pH} = \text{p}K_A$.

FIG. 1 – Courbe de distribution du couple acide éthanoïque/ion éthanoate ($\text{p}K_A = 4,75$).



II.6. Polyacides

Un polyacide est capable de libérer successivement plusieurs protons.

Les espèces chimiques intermédiaires ont la particularité d'appartenir à deux couples, et d'y jouer le rôle d'acide ou de base.

Elles sont appelées **ampholytes**, ou qualifiées d'**amphotères**.

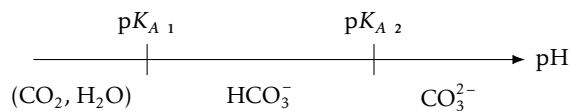


FIG. 2 – Le diagramme de prédominance du système CO_2 dissous. Pour un diacide, il y a deux $\text{p}K_A$, donc 3 zones.

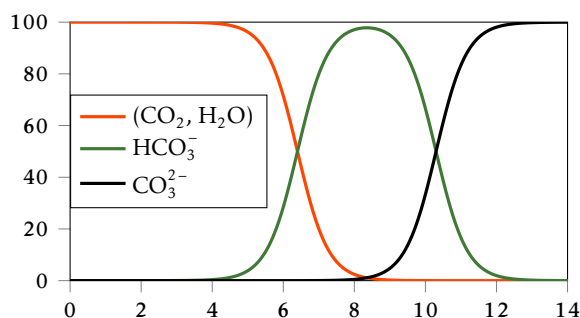
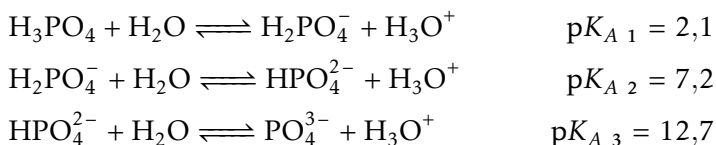


FIG. 3 – Courbe de distribution du CO_2 dissous.

II.7. Degré de dissociation

Le degré (ou taux) de dissociation α d'un acide faible est le taux d'avancement de sa dissociation avec l'eau.

$$\alpha = \frac{x_f}{C_0} \quad \text{donc} \quad \alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1 :$$

$\alpha = 0$ (0%) : acide non dissocié

$\alpha = 1$ (100%) : acide entièrement dissocié (fort)

é (C)	AH	+	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	A^-	+	H_3O^+
É.ini.	C_0	-		0		≈ 0
É.fin.	$C_0 - x_f$	-		x_f		$\approx x_f$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot \alpha \cdot C_0}{C_0 - \alpha \cdot C_0}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0^2}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}$$

On remarque que α dépend non seulement de la constante d'acidité K_a mais aussi **de la concentration en soluté apporté C** : α augmente si C diminue ; l'acide est davantage dissocié s'il est dilué.

Si $\alpha \ll 1$ (acide très faible) :

$$1 - \alpha \simeq 1 \quad \text{donc : } K_a \simeq \alpha^2 \cdot C_0 \quad \alpha \simeq \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

Interprétation.

D'après la loi de Le Chatelier, en diminuant la concentration d'un soluté, l'équilibre se déplace dans le sens qui produit ce soluté.

Or en diluant la solution, trois concentrations diminuent : $[AH]$, $[A^-]$ et $[H_3O^+]$.

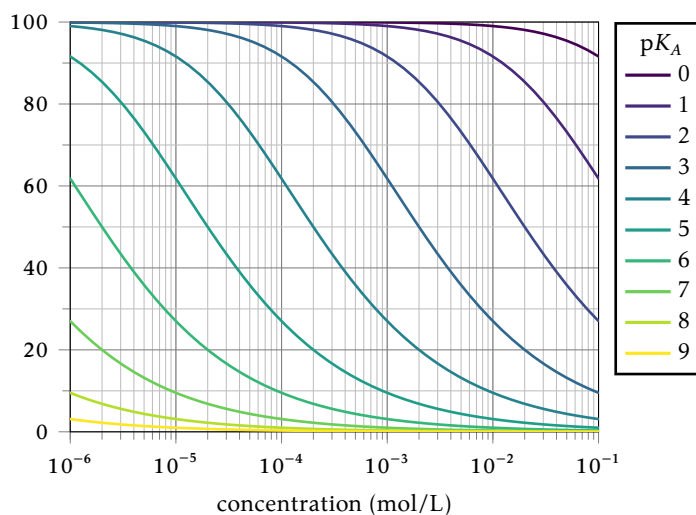
L'effet global est donc un déplacement de l'équilibre dans le sens qui produit davantage de A^- et H_3O^+ , donc qui augmente le degré de dissociation.

FIG. 4 – Évolution du taux de dissociation d'un acide en fonction de la concentration et du pK_A .

On retrouve que les acides forts ($pK_A = 0$) sont très dissociés.

Plus la concentration augmente, moins l'acide est dissocié.

Plus le pK_A augmente, moins l'acide est dissocié.



III. Application aux acides aminés

III.1. Propriétés des groupes amino et carboxyle

Les deux groupes fonctionnels des acides aminés ont des propriétés acido-basiques :

	forme acide	pK_A	forme basique
carboxyle	$-\text{COOH}$	≈ 2	$-\text{COO}^-$
amino	$-\text{NH}_3^+$	≈ 9	$-\text{NH}_2$

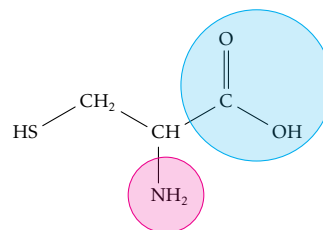


FIG. 5 – Un acide aminé et ses groupements.

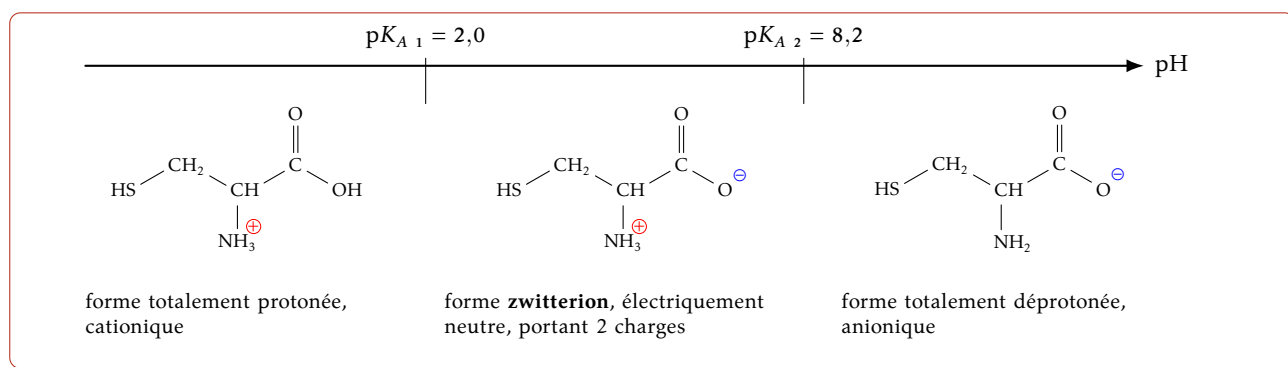


FIG. 6 – Le diagramme de prédominance d'un acide aminé possède (au moins) 3 zones de pH.

Il existe une valeur de pH pour laquelle la forme *zwitterion* est en quantité maximale.

C'est le **pH isoélectrique** pH_i :

$$pH_i = \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2}$$

Il s'agit de la moyenne des pK_A des deux groupes fonctionnels.

Sur le diagramme de prédominance et la courbe de distribution de l'acide aminé, le pH_i se trouve au milieu de la zone intermédiaire.

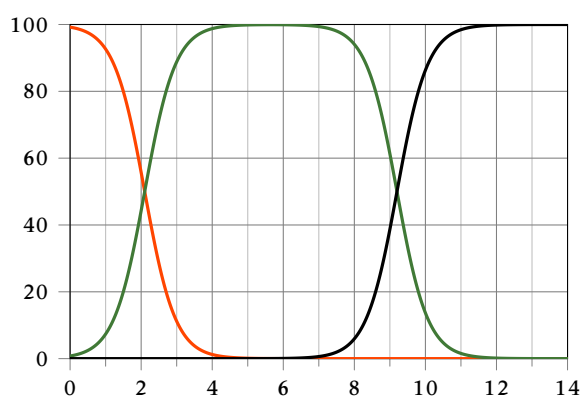


FIG. 7 – Courbe de distribution de la sérine.

La connaissance des pK_A des acides aminés permet de comprendre leurs propriétés dans les milieux biologiques, et de contrôler le signe de leur charge, notamment lors d'expériences d'électrophorèse, de chromatographie sur résine échangeuse d'ions...

III.2. Chaînes latérales acido-basiques

Certains acides aminés comportent dans leur *chaîne latérale* un 3^e groupe aux propriétés acido-basiques.

Ce groupe possède son propre pK_A , ce qui ajoute une 4^e zone au diagramme de prédominance.

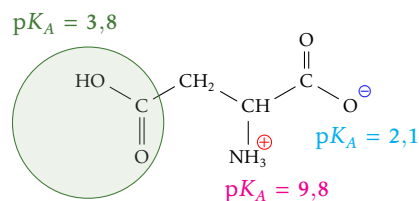


FIG. 8 – L'acide aspartique comporte une fonction acide supplémentaire dans sa chaîne latérale.

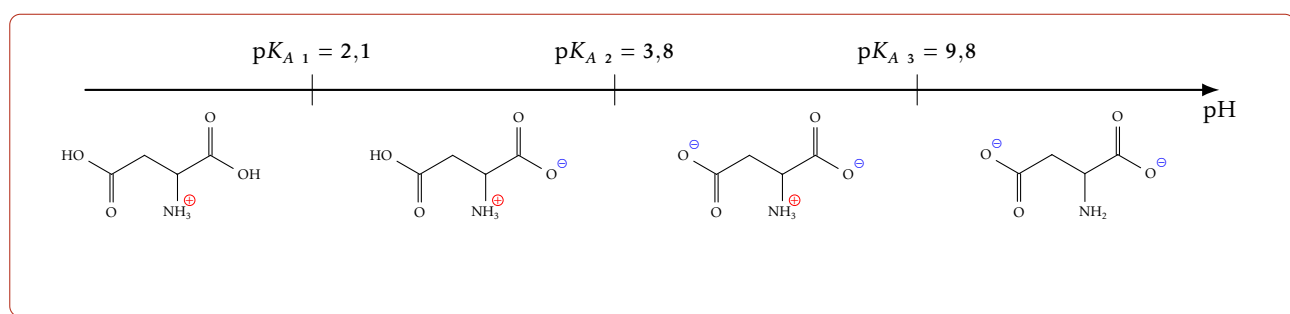


FIG. 9 – Diagramme de prédominance de l'acide aspartique. Que vaut la charge totale de cet acide, le long de l'échelle de pH? Quelle est la valeur de son pH_i ?

IV. Réaction entre deux couples

Quelle réaction chimique est possible entre le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ et le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$?



L'acide le plus fort est celui de pK_A le plus bas. La base la plus forte est celle de pK_A le plus élevé.

La réaction se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.



Équations de dissociation des deux acides dans l'eau :

Équation de la réaction entre HCOOH et NH_3 :

[illegible]

La constante d'équilibre K de la réaction est égale au **rapport des constantes d'acidité**

Plus l'écart des pK_A est élevé, plus la constante de la réaction est élevée, et plus la réaction est favorisée dans le sens direct.

$$\begin{aligned} K &= \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}} \\ (pK_{A2} > pK_{A1}) \\ K &> 1 \quad (K_{a1} > K_{a2}) \end{aligned}$$

V. Les solutions tampons

Définition

Une solution tampon est **un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantités égales ou voisines**.

Le pH d'une solution tampon est donc égal (ou voisin) au pK_A du couple.

Propriétés

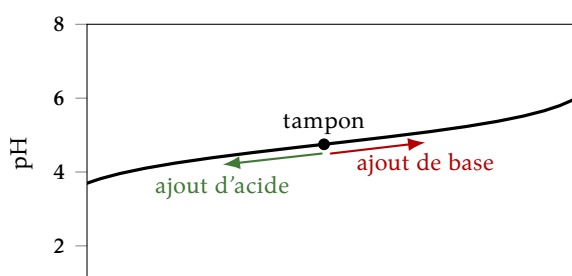
Le pH d'une solution tampon **varie peu** :

- par ajout modéré d'acide fort
- par ajout modéré de base forte
- par dilution

En ajoutant un acide fort ou une base forte à une solution tampon, le pH ne varie que très peu, tant que l'ajout reste modéré (quelques mL).

On peut interpréter cet « effet tampon » de la manière suivante :

les ions H_3O^+ ajoutés sont aussitôt consommés par la base A^- du couple ; de la même manière les ions OH^- ajoutés sont consommés par l'acide AH du couple.



Utilité en chimie. Certaines réactions chimiques doivent se produire à pH fixé. En ajoutant une solution tampon au milieu réactionnel, on s'assure que durant l'expérience le pH restera dans la gamme de valeur souhaitée.

D'autre part, l'étalonnage des pH-mètres se fait au moyen de solutions tampons (souvent pH4 et pH7). Après étalonnage, il faut rincer soigneusement l'électrode avant de réaliser des mesures, les traces de solution tampon pouvant perturber les valeurs mesurées.

Utilité en biologie/biochimie. Les milieux biologiques sont riches en exemples de mélanges tampons qui permettent le fonctionnement normal de certains processus (métabolisme, transport de gaz dans le sang...). Par exemple, le pH sanguin est régulé par les systèmes $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ et $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$, ce dernier intervenant également dans le transport du CO_2 dissous.

Calculs en lien avec les solutions tampons.

La formule de **Henderson** relie le pH du mélange aux concentrations des formes acide et basique du couple, et s'avère pratique lorsque les concentrations sont légèrement différentes.

Si par exemple $[AH] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[A^-] = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_A + \log \frac{0,014}{0,020} = pK_A - 0,15$$

Le pH du tampon sera donc 0,15 unité pH en-dessous de la valeur du pK_A du couple.

VI. Titrages acide/base

VI.1. Titrages pH-métriques

VI.1.1. Principes généraux

Le principe d'un titrage pH-métrique est le suivant :

- la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.
- pendant le titrage, on mesure le pH après chaque ajout de solution titrante.
- le tracé de la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ permet de repérer l'équivalence.

L'équivalence se traduit par **une brusque variation du pH** (saut de pH).

Les coordonnées du **point équivalent E** sont lues sur le graphe.

Le **volume équivalent V_{eq}** est nécessaire pour calculer la concentration de la solution titrée.

Que l'espèce chimique titrée soit forte ou faible, l'espèce titrante **doit toujours être forte**, afin que la réaction support du titrage ait une constante de réaction assez élevée.

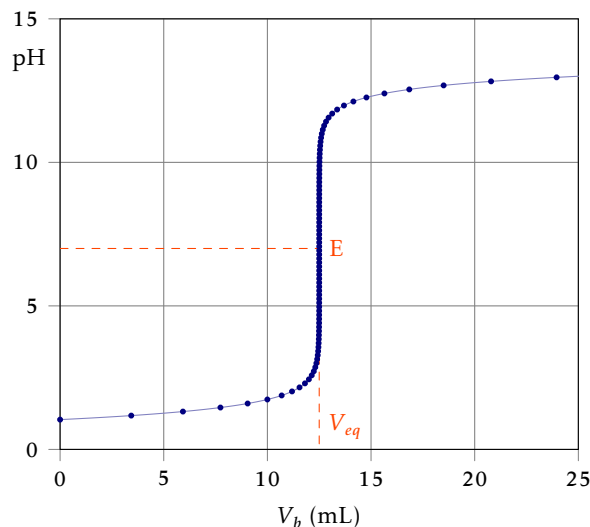


FIG. 10 – Courbe de titrage pH-métrique d'un acide fort.

VI.1.2. Méthode des tangentes

La méthode des tangentes a pour but de repérer **précisément** le **point équivalent** sur la courbe de titrage. Matériel nécessaire : une règle et une équerre.

1. Choisir un point A situé dans la partie *la plus incurvée* de la courbe, juste avant le saut de pH.
2. Tracer la **tangente (1)** à la courbe de dosage, passant par A.
3. Aligner l'équerre le long de la tangente (1).
4. Placer la règle sur l'autre côté de l'équerre.
5. En faisant glisser l'équerre le long de la règle (→), tracer une deuxième **tangente (2)** à la courbe, *parallèle à la première*, et passant par un point B, situé sur l'autre partie incurvée de la courbe.
6. Tracer une droite (3) parallèle aux 2 tangentes, passant au milieu des tangentes.
7. Le point équivalent E est le point où cette dernière droite coupe la courbe de dosage. Il se trouve au milieu du saut de pH.

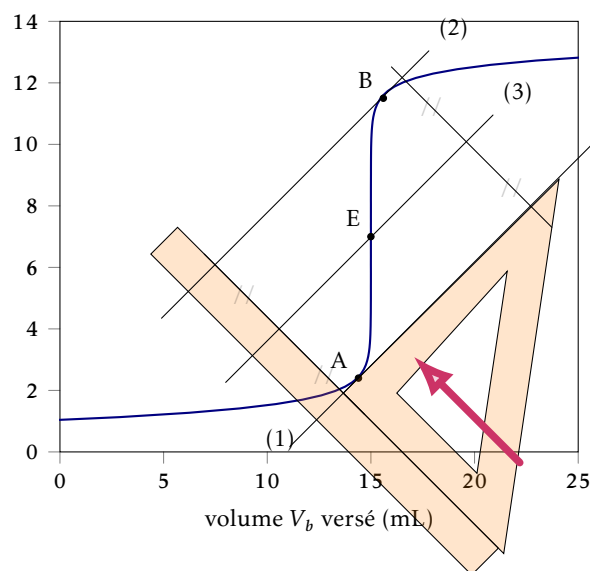
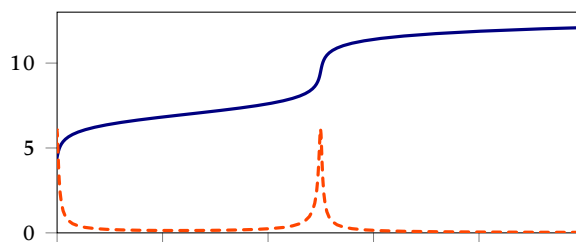


FIG. 11 – Méthode des tangentes pour déterminer la position du point équivalent E.

FIG. 12 – Une alternative à la méthode des tangentes : la **méthode de la dérivée**, lorsque les données peuvent être traitées numériquement. On calcule le nombre dérivé de la courbe de pH : à l'équivalence, la dérivée présente un pic facilitant la lecture du volume équivalent.



VI.1.3. Titrage d'un acide fort

- La solution titrante de base forte est souvent l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$).
- Équation de la réaction de titrage :

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{1}{K_e}$$
- Le pH à l'équivalence est **toujours égal à 7**, puisqu'il n'y a plus ni acide ni base.
- Équivalence : $n_A = n_B$ ou $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)}$

$$C_A \times V_A = C_B \times V_B^E \quad \text{donc} \quad C_A = \frac{C_B \times V_B^E}{V_A}$$

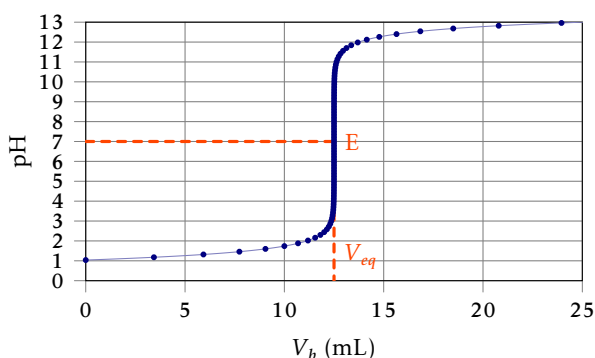


FIG. 13 – Titrage pH-métrique d'un acide fort.

VI.1.4. Titrage d'une base forte

- La solution titrante d'acide fort est souvent une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$).
- Équation de la réaction de titrage :

$$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{1}{K_e}$$
- Le pH à l'équivalence est **toujours égal à 7**, puisqu'il n'y a plus ni acide ni base.
- Équivalence : $n_B = n_A$ ou $n_{(\text{OH}^-)} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$

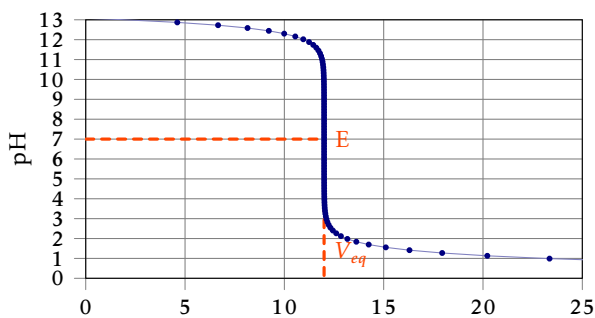


FIG. 14 – Titrage pH-métrique d'une base forte.

VI.1.5. Titrage d'un acide faible

- Rappel : la solution titrante est forcément une base **forte**; elle contient l'ion OH^- .
- Équation de la réaction de titrage :

$$\text{AH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{K_a}{K_e} \gg 1$$
- pH_E **supérieur à 7**, puisqu'à l'équivalence, le mélange contient la base conjuguée A^- de l'acide titré.
- On remarque que, à mi-chemin de l'équivalence, les concentrations de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- sont égales.

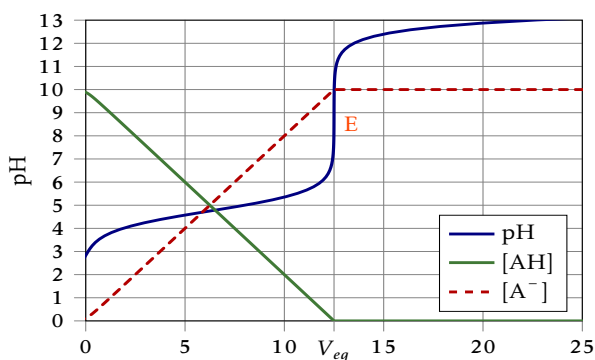


FIG. 15 – Titrage pH-métrique d'un acide faible.

Définition : la demi-équivalence

La **demi-équivalence** est le moment où l'on a versé **la moitié du volume équivalent**.

Or, lorsque les deux membres d'un couple acide/base sont présents en **même concentration**, alors $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Sur la courbe de titrage d'un acide faible, on peut lire à la **demi-équivalence le $\text{p}K_a$ du couple** auquel appartient l'acide.

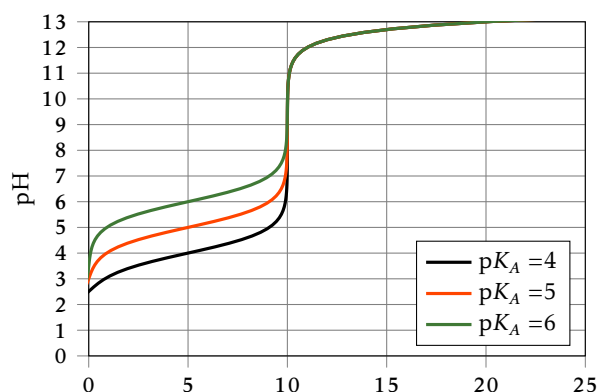


FIG. 16 – Influence du $\text{p}K_A$ sur l'allure de la courbe.

Remarque. À la demi-équivalence, le mélange réactionnel est une **solution tampon**. On observe l'effet tampon dans l'allure de la courbe : c'est à la demi-équivalence que la courbe est presque horizontale : le pH varie peu autour de la demi-équivalence.

VI.1.6. Titrage d'une base faible

- La solution titrante contient un acide fort (H_3O^+).
- Équation de titrage :

$$\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{1}{K_a}$$
- Le pH à l'équivalence est **inférieur à 7**, car à l'équivalence le mélange contient l'acide faible AH.
- Le **pH à la demi-équivalence est égal au $\text{p}K_a$ du couple**.

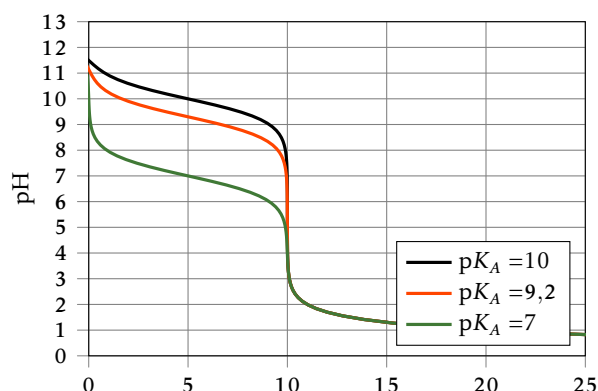


FIG. 17 – Titrage d'une base faible.

VI.1.7. Titrage de polyacides ou de polybases

La courbe montre plusieurs sauts de pH successifs, chacun correspondant à une équation de réaction (transfert d'un ion H^+).

Les $\text{p}K_A$ correspondants sont lus aux demi-équivalences.

Selon les cas, certains sauts de pH sont parfois trop peu marqués pour être exploitables.

Il faut alors choisir une autre technique de titrage (voir titrages conductimétriques).

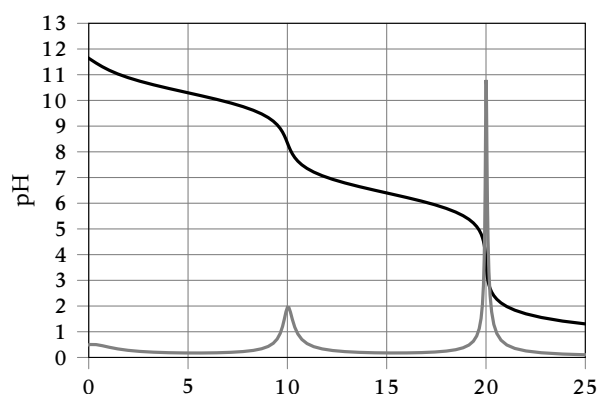


FIG. 18 – Titrage de l'ion carbonate.

VI.2. Titrages colorimétriques

Au lieu de mesurer le pH pendant le titrage, on verse dans le mélange réactionnel quelques gouttes d'un **indicateur coloré acido-basique**, qui **change de couleur à l'équivalence**.

Les indicateurs colorés sont des couples acide/base, pour lesquels l'acide et la base ont des couleurs différentes.

Autour de leur pK_A , la couleur est intermédiaire entre celle de la forme acide et celle de la forme basique, et caractérisée par 2 valeurs de pH qui constituent **la zone de virage**.

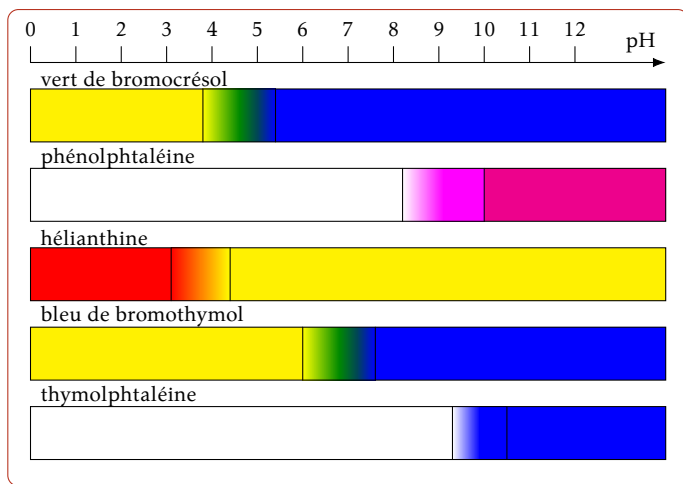


FIG. 19 – Quelques indicateurs colorés de pH.

Comment choisir le bon indicateur coloré pour un dosage acido-basique ?

Critère de choix d'un indicateur coloré

Le pH à l'équivalence doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré.

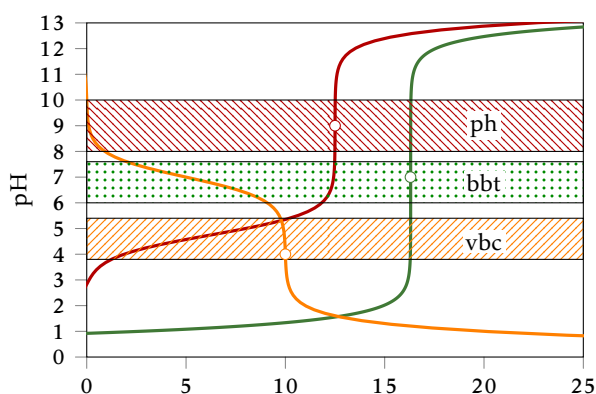


FIG. 20 – Choix d'un indicateur coloré selon le pH à l'équivalence.