

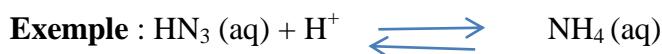
II. Généralités sur les acides et les bases

II.1. Définitions d'un acide et d'une base

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs ions d'hydrogène H⁺.



Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs ions d'hydrogène H⁺.



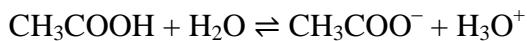
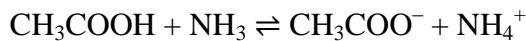
Remarques

- Une solution aqueuse est dite «neutre» si elle contient autant d'ions hydroniums H₃O⁺ que d'ions hydroxyde OH⁻.
- Une solution est dite «acide» si elle contient plus d'ions H₃O⁺ que d'ions OH⁻
- Une solution est dite «basique» si elle contient plus d'ions OH⁻ que d'ions H₃O⁺
- A 25 °C, une solution aqueuse est acide si pH < 7, neutre si pH = 7, basique si pH > 7

II.2. Couple acide-base

Selon Brönsted-Lowry, une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons H⁺.

- L'ion H⁺ ne pouvant pas exister, en solution à l'état libre, un acide ne donne un proton H⁺ qu'en présence d'une base qui le fixera.



- La base conjuguée d'un acide de Bronsted, est ce qui reste après que l'acide cède son proton.
- L'acide conjugué d'une base de Bronsted, est ce qui est produit après que la base accepte un proton.



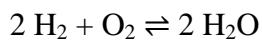
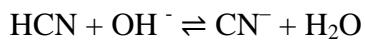
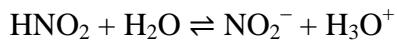
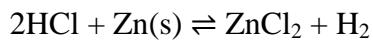
CH₃COOH / CH₃COO⁻ est un couple acide-base conjuguée et H₃O⁺ / H₂O est un autre couple acide-base conjuguée.

Remarque: Pour l'écriture des couples acide-base, on écrit toujours la forme acide de l'espèce chimique en premier lieu à gauche, et la forme basique en second, à droite.



Exercice 1

En solution aqueuse, les réactions suivantes sont-elles des réactions acido-basiques, au sens de Brönsted ?



II-3-Composé amphotère

Les composés amphotères (ou ampholytes) sont des composés qui, selon la nature du milieu, peuvent donner ou capter un proton H^+ et se comportent, donc, comme acides (et) ou comme bases.

Exemples

- Cas de l'eau (H_2O) :



- Cas de l'ion hydrogénocarbonate, HCO_3^- :



I.5. Polyacides et polybases

- Les acides qui peuvent *libérer* simultanément ou successivement *plusieurs protons* sont des *polyacides*.
- Les bases qui peuvent *capter* simultanément ou successivement *plusieurs protons* sont appelées *polybases*.

Exemple: L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide. Il donne lieu à deux couples acide/base :

- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
- $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

II.6. Autoprotolyse de l'eau

II.6.1. Réaction d'autoprotolyse

Il existe dans l'eau pure, en absence de tout acide ou de base en solution, un équilibre acido-basique dans lequel l'eau, composé amphotère, joue à la fois les deux rôles :

- Rôle basique (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
- Rôle acide (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$

Bilan : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow$ C'est la réaction d'ionisation de l'eau.

II.6.2. produit ionique de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$k = \frac{a_{\text{OH}^-} * a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

L'activité de l'eau, le solvant, est égale à 1 et les activités sont assimilées aux concentrations.

On définit ainsi la constante d'équilibre, appelée constante d'autoprotolyse de l'eau ou produit ionique de l'eau.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-]$$

À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$, soit $\text{p}K_e = 14$.

Le nombre de molécules d'eau ionisées est très faible devant celui des Molécules non ionisées ce qui entraîne une très faible valeur pour K_e .

II.6.3 -Force des acides et des bases

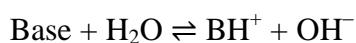
La force d'un acide ou d'une base est sa tendance à céder ou à capter un proton plus ou moins facilement. Cette force est liée à la valeur de leur constante de dissociation.

Selon leur dissociation, les acides et les bases se classent en deux groupes :

II.6.3.1. Acides et bases faibles

A- Equilibre de dissociation d'une base faible (K_b)

Une base faible est une base qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau. et que sa dissolution conduit à l'établissement d'un équilibre :

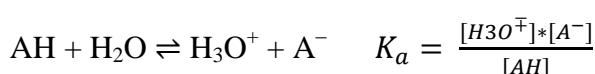


La constante K_b , associée à l'équilibre d'une base avec l'eau avec $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, est :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] * [\text{BH}^+]}{\text{Base}} \quad \text{avec } a(\text{H}_2\text{O}) = 1, \quad \text{On note: } \text{p}K_b = -\log_{10}(K_b)$$

B. Equilibre de dissociation d'un acide faible

Pour un acide faible AH , la réaction avec l'eau est limitée ;



Cela veut dire que la forme basique A^- est susceptible de réagir à nouveau avec H_3O^+ pour redonner la forme acide de départ, selon la réaction inverse.

avec $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, On note: $\text{p}K_a = -\log_{10}(K_a)$

- **Relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée**

$$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-] * [\text{BH}^+]}{\text{Base}}$$

$K_a \cdot K_b = K_e$ Soit $pK_a + pK_b = pK_e$

Puisque la constante K_b peut être calculé à partir de la valeur de K_a , un couple acide/base est caractérisé par la valeur de sa constante K_a .

- Plus la valeur de K_a est grande (pK_a faible), plus l'acide est fort.
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible ($K_b = K_e / K_a$).

• *pKa des couples de l'eau*

- L'ion H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. Le K_a du couple H_3O^+/H_2O caractérisé par la réaction suivante :
- $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2O$
- S'écrit:
- $K_{a1} = [H_3O^+] / [H_3O^+] = 1$, et $pK_{a1} = 0$
- Le pK_a de ce couple H_3O^+/H_2O vaut 0
- constitue la limite inférieure de l'échelle d'acidité à 25°C dans l'eau.
- L'ion OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Le K_a du couple H_2O/OH^-

- caractérisé par l'équation de la réaction suivante :
- $H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$
- S'écrit:

- $K_{a1} = ([H_3O^+] * [OH^-]) / 1 = K_e$ et $pK_{a2} = 14$
- Le pK_a de ce couple H_2O/OH^- vaut 14 constitue la limite supérieur de l'échelle d'acidité à 25°C dans l'eau.

• *II.6.3.2. Acides et bases forts (nivellation par le solvant)*

Les acides forts étant totalement dissociés dans l'eau, et donnent les ions H_3O^+ , on ne peut donc pas comparer leurs forces relatives. On dit qu'il y a nivellation de ces acides par le solvant.

En solution aqueuse, tout acide fort, se transforme, selon une réaction totale, en H_3O^+ .

H_3O^+ est donc, l'acide le plus fort qui puisse exister en solution aqueuse.

De même, en solution aqueuse, toute base forte, se transforme, selon une réaction totale, en OH^- .

OH^- est donc, la base la plus forte qui puisse exister en solution aqueuse.

Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ et toute base faible est plus faible que OH^- . En solution aqueuse, on ne peut comparer que les forces de

couples ayant des pKa compris entre 0 et 14.

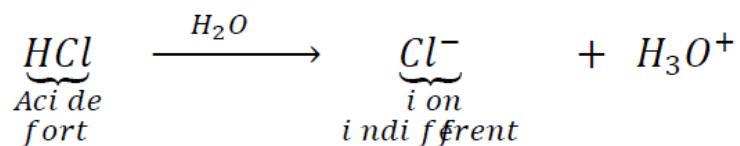
Exemples : acides forts : l'acide chlorhydrique HCl ; l'acide nitrique HNO₃ ...

bases fortes : l'hydroxyde de sodium NaOH; l'hydroxyde de potassium KOH.

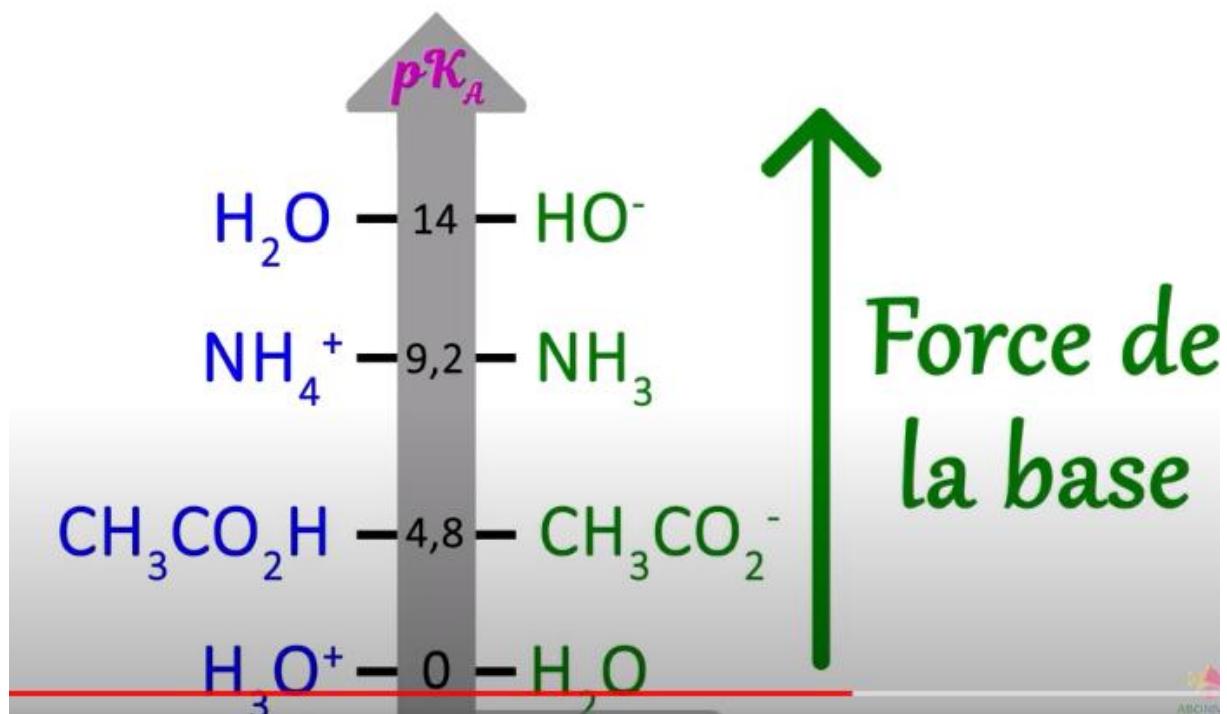
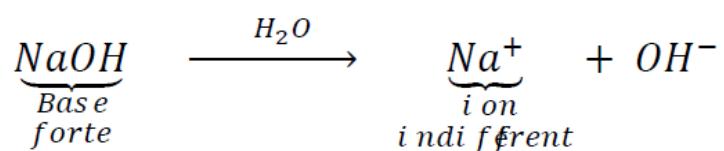
acides faibles : l'acide éthanoïque CH₃COOH; l'acide fluorhydrique HF;

- *bases faibles : l'ammoniaque NH₃, la méthylamine CH₃NH₂...*

Exemple 1 :



Exemple 2 :



II-6-5- Loi de dilution d'OSTWALD

On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide AH dans l'eau. On donne la composition du système à l'équilibre en fonction du coefficient

d'ionisation α de l'acide AH (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ionisées}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

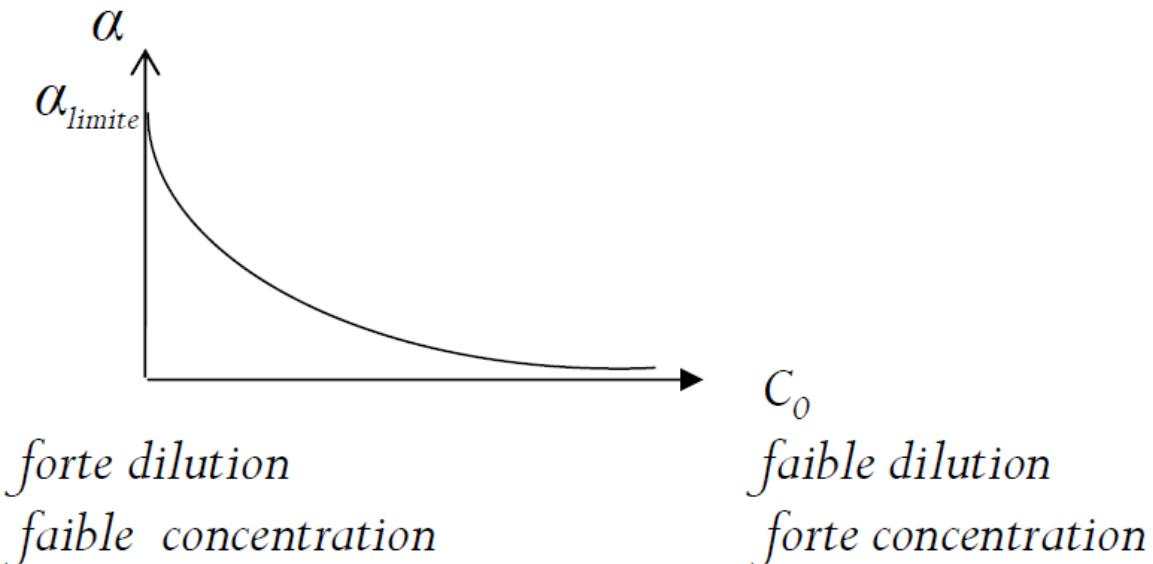
AH + H ₂ O ⇌ A ⁻ + H ₃ O ⁺				
Temps	Nombre de mol			
T=0	n ₀	/	0	0
T équilibre	n ₀ (1-α)	/	n ₀ α	n ₀ α
Concentrations à t_{éq}	$\frac{n_0(1-\alpha)}{V}$	/	$\frac{n_0\alpha}{V}$	$\frac{n_0\alpha}{V}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = [H_3O^+] \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad \text{D'où} \quad \alpha = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Lorsque la solution est diluée par ajout d'eau, la concentration initiale c₀ de l'acide diminue et tend vers la valeur zéro à dilution infinie, la concentration en ions hydronium [H₃O⁺] diminue aussi et tend vers une valeur limite égale à K_a

Par dilution, α augmente (puisque [H₃O⁺] diminue) et, à très forte dilution, α tend vers une valeur limite :

$$\alpha_{lim} = \lim \alpha = \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_a}} \quad C_0 \rightarrow 0$$



La dilution augmente la dissociation de l'électrolyte. A dilution infinie ($C_0 \rightarrow 0$), le coefficient d'ionisation augmente et tend vers une valeur limite α_{limite} : C'est la loi d'OSTWALD ou la loi de dilution.

- $Ka \gg \sqrt{Ke} \Rightarrow \alpha_{lim} = 1 \rightarrow$ L'acide faible se trouve totalement ionisé.
- $Ka \approx \sqrt{Ke} \Rightarrow \alpha_{lim} \approx 0,5 \rightarrow$ L'acide faible s'ionise à 50%.
- $Ka \ll \sqrt{Ke} \Rightarrow \alpha_{lim} = \frac{Ka}{\sqrt{Ke}} \ll 1 \rightarrow$ L'ionisation augmente mais reste faible.

Exemples:

$$\begin{array}{lll}
 CH_3COOH & : & Ka = 1,77 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_{lim} = 0,99 \\
 H_2S & : & Ka = 9,12 \cdot 10^{-8} \quad \alpha_{lim} = 0,48 \\
 C_6H_5OH & : & Ka = 1,29 \cdot 10^{-10} \quad \alpha_{lim} = 1,3 \cdot 10^{-3}
 \end{array}$$

Le taux d'ionisation α (ou coefficient d'ionisation) de tous les acides faibles augmente par dilution.

La majorité d'acides faibles usuels sont totalement ionisés à très forte dilution ($C \approx 0$, $\alpha_{lim} \approx 1$).

II-6-6- Force relative de deux couples :

Un acide A_1H est plus fort qu'un acide A_2H , si, à concentrations égales, le taux d'ionisation de A_1H dans l'eau est plus grand que celui de A_2H . Soit $\alpha_1 > \alpha_2$.

Considérons l'équilibre: $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$

La constante de cet équilibre est : $K = K_{a1}/K_{a2}$

Si $K_{a1} > K_{a2} \Rightarrow K > 1$ donc A_1^-

- et A_2H sont prédominants à l'équilibre.

On dit que l'acide A_1H est plus fort que l'acide A_2H . Et la base A_2^- est plus forte que la base A_1^- .

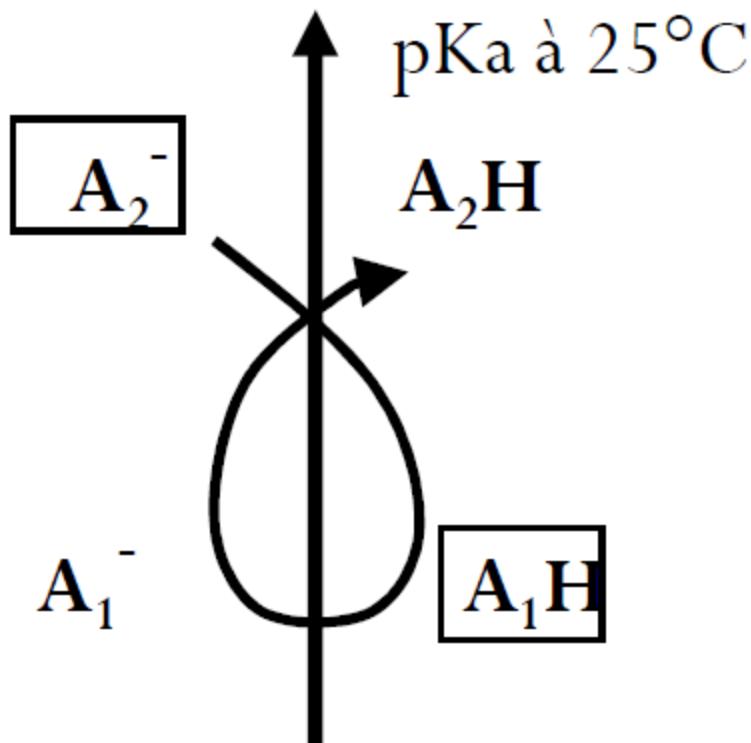
Si on mélange A_1H , A_1^- , A_2^- et A_2H (avec les mêmes concentrations initiales), l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide et la base les plus faibles.

* **Règle du Gamma :**

- l'axe des pK_a étant orienté vers le haut, les bases sont placées à gauche de l'axe et les acides à droite.
- On encadre les espèces présentes initialement dans le mélange (les réactifs).

La réaction entre un acide A_1H et une base A_2^- est considérée comme totale si :

- sur l'échelle des pK_a , en commençant par le réactif placé le plus haut, un gamma direct peut relier les réactifs aux produits et,
- la différence des pK_a des deux couples est supérieure à 3 (on a alors $K > 10^3$).



Exemple :

Couples : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 9,2$) et $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_{\text{a}2} = 4,8$)

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} \quad K = 10^{\text{pK}_{\text{a}2}-\text{pK}_{\text{a}1}} = 10^{4,4} \gg 1$$

La réaction entre CH_3COOH et NH_3 est donc quasi-totale (quantitative).

II.7. pH de solutions aqueuses

La mesure du pH d'une solution aqueuse permet de la classer comme solution acide ou basique.

Par définition : $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$

pour les solutions diluées ; on a $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

La fonction « P » correspondant à la fonction $-\log$, on peut aussi définir pOH :

$$\text{P}_{\text{OH}^{-1}} = -\log [\text{OH}^{-1}]$$

De même à partir de la constante d'autoprotolyse de l'eau, il est possible d'écrire :

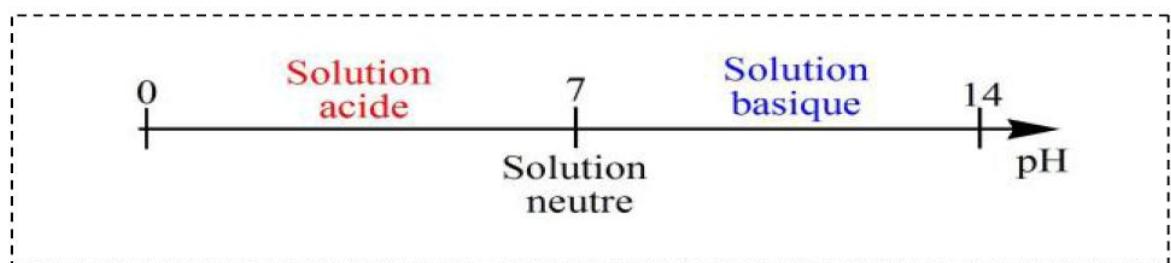
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \longrightarrow \text{-Log } K_e = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^{-1}]$$

\downarrow \downarrow \downarrow
14 pH pOH

Dans l'eau pure : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{ M} \Rightarrow \text{pH de l'eau pure} = 7$.

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, K_e = 10^{-14}$$

- Solution neutre $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{ mol/L}$ et $\text{pH} = 7$
- Solution acide $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} < 7$
- Solution basique $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} > 7$

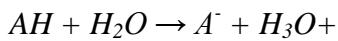


II-8-pH d'une solution acide

II-8-a-Acide fort

Cas d'une solution aqueuse d'un acide fort, c.à.d. totalement ionisé, de concentration molaire C_a .

- Réactions chimiques qui ont lieu:



- Espèces chimiques présentes en solution

H_2O ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- (Il n'y a plus de AH qui est totalement ionisé)

- Relations entre les concentrations

Loi d'action de masse: $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$ (1)

Conservation de la matière: $[A^-] = C_a$ (2)

Neutralité électrique: $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$ (3)

On obtient l'équation : $[H_3O^+]^2 - C_a [H_3O^+] - K_e = 0$

Dans certains cas (solutions de concentrations moyennes), une approximation peut être adoptée pour obtenir une expression simple du pH de la solution.

* Approximation:

*cas de solution pas très diluée ; $C_a > 10^{-6.5} M$: la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière étant égale à la concentration en ions OH^- . On a donc: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau.

* Calculs

$$(2) \rightarrow [A^-] = C_a \quad [H_3O^+] = C_a$$

$$(3) \rightarrow [A^-] \approx [H_3O^+] \quad pH = -\log C_a$$

➤ Vérification de la validité de l'approximation

Pour pouvoir négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, il faut avoir:

$$[OH^-] / [H_3O^+] < 0.1 \text{ d'où } pH < 6.5 \text{ (} C_a > 10^{-6.5} M \text{)}$$

*cas de solution très diluée: $C_a < 10^{-6.5} M$,

La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH. On ne fait pas d'approximation:

* Calculs

$$(1), (2) \text{ et } (3) \rightarrow K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] + C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Soit: } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\text{On a donc: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

Exercice 3

- 1) Calculer, à 25°C le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.
- 2) Calculer, à 25°C, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration 10^{-8}M .