

## Séquence 4

## Les acides et les bases en milieu aqueux

Nous allons, dans ce chapitre appliquer les concepts d'équilibre chimique à l'étude des réactions acidobasiques.

Les acides et les bases figurent parmi les substances les plus courantes dans la nature :

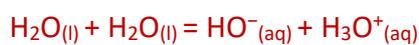
- Les acides aminés sont à la base des protéines (macromolécules qui sont les briques élémentaires constitutives des organismes vivants).
- L'acidité des fleuves, des lacs, des océans est affectée par la dissolution d'acides ou de bases.
- Les fonctions vitales de notre organisme dépendant aussi de ce type de composés.
- Les acides et les bases sont aussi très présents dans l'alimentation, dans les médicaments, dans l'industrie chimique (engrais...).

## A. L'eau, solvant des réactions acido-basiques

## A.1. L'autoprotolyse de l'eau

- Les réactions acido-basiques étudiées au lycée se déroulent toujours en solution aqueuse : il est donc nécessaire de s'intéresser plus particulièrement au comportement acido-basique du solvant, l'eau
- Si on mesure, à 25°C, la conductivité d'une eau fraîchement distillée et avec le plus grand soin, le conductimètre indique une valeur non nulle :  $\sigma = 5,5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

► ► L'eau distillée conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions (les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$ ) qui proviennent d'une réaction de l'eau... sur elle-même !



Il s'agit de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ; elle a lieu dans toute solution aqueuse.

**Remarque :** on peut montrer que dans de l'eau (à 25°C), il n'y a que  $3,6 \cdot 10^{-7}$  % des molécules qui subissent une ionisation



**Pour aller un plus loin .....**

C'est la présence des ions hydroxyde et oxonium qui explique la conductivité de l'eau fraîchement distillée.

On peut écrire :  $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$  (voir cours sur la conductimétrie)

D'après l'équation d'autoprotolyse,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}} \text{ avec } \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda_{\text{HO}^-} = 20 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

à 25°C, on mesure une conductivité  $\sigma = 5,5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{35 \cdot 10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## A.2. Le produit ionique de l'eau

► ► La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée produit ionique de l'eau et notée  $K_e$ . On a :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

► ► A 25°C on a  $K_e = 10^{-14}$

**Pour aller un plus loin .....**

Dans l'eau fraîchement distillée, à 25°C, nous avons déterminé précédemment

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Donc } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Pour d'autres températures, on a d'autres conductivités  $\sigma$  ; ce qui amène à d'autres valeurs de  $K_e$

**Exemple: Valeurs du produit ionique de l'eau selon la température**

température	0°C	25°C	40°C	60°C	80°C
$K_e$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

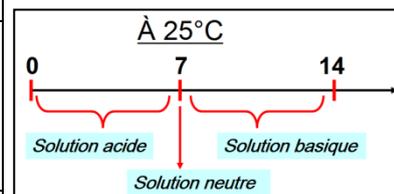
**A.3. L'échelle de pH**

► ► Le pH est une grandeur (sans unité) défini par la relation

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

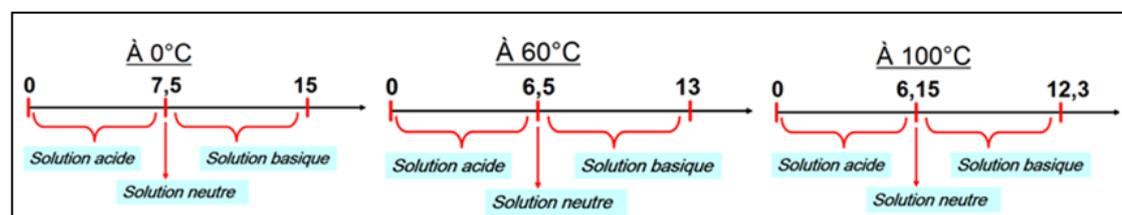
▪ Toute solution aqueuse contient des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  venant de l'autoprotolyse de l'eau.

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$
d'après le produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7$	pH < 7	pH > 7
La solution est dite neutre	La solution est dite acide	La solution est dite neutre



**Remarque :** Les valeurs précédentes sont valables pour des solutions à 25°C

Pour d'autres températures, l'échelle de pH est légèrement différente :

**Pour aller un plus loin .....**

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]} = -(\log 10^{-14} - \log[\text{HO}^-]) \text{ car } \log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-]}$$

## B. Acides et bases selon Bronsted

### B.1. Définitions

► ► On appelle « acide au sens de Bronsted », noté AH, toute espèce chimique (ionique ou moléculaire) capable de donner un proton  $H^+$  au cours d'une réaction chimique :  $AH = A^- + H^+$

**Exemple** :  $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$

► ► On appelle « base au sens de Bronsted », noté  $A^-$ , toute espèce chimique (ionique ou moléculaire) capable de capter un proton au cours d'une réaction chimique :  $A^- + H^+ = AH$

**Exemple** :  $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$

**Remarque** : Un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré et inversement

### B.2. Les couples acide/base

↳ Suivant les conditions expérimentales : AH se transforme en  $A^-$  ou  $A^-$  se transforme en AH

**Exemple** :  $CH_3CO_2H$  se transforme en  $CH_3CO_2^-$  ou  $CH_3CO_2^-$  se transforme en  $CH_3CO_2H$

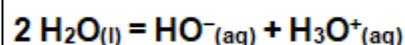
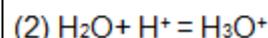
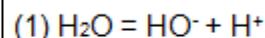
↳ Ces deux espèces sont dites conjuguées et forment un couple acide base AH/ $A^-$

**Exemple** :  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$

▪ La réaction d'autoprotolyse de l'eau peut s'interpréter comme étant une réaction au cours de laquelle les molécules d'eau s'échangent un proton  $H^+$

- Dans l'équation (1), la molécule d'eau cède un  $H^+$  : c'est un acide au sens de Bronsted

- Dans l'équation (2), la molécule d'eau gagne un  $H^+$  : c'est une base au sens de Bronsted



► ► La molécule d'eau appartient à 2 couples acide/base :  $H_2O/HO^-$  et  $H_3O^+/H_2O$

### B.3. Les polyacides ou polybases

▪ Un polyacide a la propriété de pouvoir libérer plusieurs protons. La libération des protons se fait toujours de manière successive

▪ Une polybase a la propriété de pouvoir capter plusieurs protons. La capture des protons se fait toujours de manière successive

**Exemple** : L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est un triacide ; il peut céder 3 protons successivement

$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$	$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$	$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$
couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$	couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	couple $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$

**Exemple** : L'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  est un dibase ; il peut capter 2 protons successivement

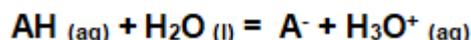
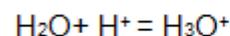
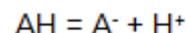
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$
couple $HCO_3^-/CO_3^{2-}$	couple $H_2CO_3/HCO_3^-$

## C. Forces des acides

### C.1. Réaction d'un acide avec l'eau

▪ Lorsque l'on introduit un acide AH dans de l'eau, il peut y avoir une réaction au cours de laquelle un échange de proton se fait entre l'acide AH et l'eau : **l'acide AH se dissocie partiellement en A<sup>-</sup>**

Cette réaction est un équilibre chimique : à l'équilibre, il restera dans la solution l'espèce AH.



### C.2. Coefficient de dissociation d'un acide

**Notons :**  $n_{\text{AH}(\text{initial})}$  : la quantité de l'acide introduit initialement

$n_{\text{AH}(\text{final})}$  : la quantité de l'acide présent à l'équilibre (*état final de la réaction entre l'acide et l'eau*)

La quantité d'acide qui s'est dissociée est donc  $n_{\text{AH}(\text{dissocié})} = n_{\text{AH}(\text{initial})} - n_{\text{AH}(\text{final})}$

▶ ▶ **Le coefficient de dissociation d'un acide est une grandeur qui indique le pourcentage d'espèce AH dissociée par rapport à la quantité initiale.**

$$\alpha = \frac{n_{\text{AH}(\text{dissocié})}}{n_{\text{AH}(\text{initial})}}$$

▶ ▶ **On peut montrer que le coefficient de dissociation de l'acide peut se mettre sous la forme:**

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$$

où C représente la concentration initiale de l'acide



**Pour aller un plus loin .....**

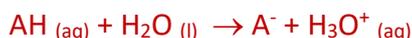
D'après l'équation de la réaction **AH + H<sub>2</sub>O = A<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

- lorsque 1 mol de AH disparaît, 1 mol d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> apparaît ↪  $n_{\text{AH}(\text{dissocié})} = n_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{final})}$

$$\alpha = \frac{n_{\text{AH}(\text{dissocié})}}{n_{\text{AH}(\text{initial})}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{final})}}{n_{\text{AH}(\text{initial})}} = \frac{\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{final})}}{V_{\text{solution}}}}{\frac{n_{\text{AH}(\text{initial})}}{V_{\text{solution}}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$$

### C.3. Les acides forts

▶ ▶ **Un acide est dit "acide fort" si sa réaction avec l'eau est considérée comme totale :**



▶ ▶ **Le coefficient de dissociation d'un acide fort est  $\alpha = 1$  ; on a alors les relations :**

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

**(Relations uniquement valables dans le cas des acides forts !!)**

▶ ▶ **Plus un acide est fort, plus le coefficient de dissociation se rapproche de 1**

**Pour aller un plus loin .....**

- Pour les acides forts, la quantité de l'acide est ultra faible dans l'état final, et donc indétectable : on considère qu'elle est nulle. Tout l'acide présent initialement se dissocie

$$n_{\text{AH(dissocié)}} = n_{\text{AH(initial)}} \rightarrow \frac{n_{\text{AH(dissocié)}}}{n_{\text{AH(initial)}}} = 1 \rightarrow \alpha = 1$$

$$\text{Si } \alpha = 1 \rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C \quad \text{Si } [\text{H}_3\text{O}^+] = C \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = -\log C$$

**Exemples :**

	<i>Solution de chlorure d'hydrogène (=acide chlorhydrique)</i>	<i>Solution d'acide éthanoïque</i>
	$C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	
<i>Valeur du pH de la solution</i>	$\text{pH} = 2$	$\text{pH} = 3,4$
<i>Coefficient de dissociation de l'acide</i> $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$	$\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1 = 100\%$	$\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,04 = 4\%$
	<i>Le chlorure d'hydrogène est un acide fort</i>	<i>L'acide éthanoïque est un acide faible</i>

<i>pH de l'acide chlorhydrique (acide fort) suivant sa concentration</i>		
<i>Concentration de la solution</i>	$C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
<i>pH de la solution: <math>\text{pH} = -\log C</math></i>	$\text{pH} = -\log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 2$	$\text{pH} = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 2,6$

**C.4. Influence de la dilution sur le coefficient de dissociation d'un acide faible**

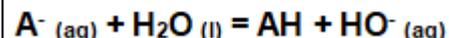
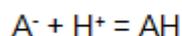
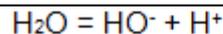
<i>Coefficients de dissociation de l'acide éthanoïque suivant la concentration de la solution</i>			
<i>C</i>	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
<i>Coefficient de dissociation</i>	$\alpha = 4\%$	$\alpha = 5,7\%$	$\alpha = 12,5\%$

► ► **Lorsque la concentration d'un acide faible diminue (lors d'une dilution) le coefficient de dissociation augmente**

## D. Forces des bases

### D.1. Réaction d'une base avec l'eau

De même, lorsque l'on introduit une base  $A^-$  dans de l'eau, il peut y avoir une réaction au cours de laquelle un échange de proton se fait entre la base  $A^-$  et l'eau



Cette réaction est un équilibre chimique : à l'équilibre, il restera dans la solution l'espèce  $A^-$

### D.2. Coefficient de dissociation d'une base

De même que l'on définit un coefficient de dissociation d'un acide, on peut définir un coefficient de dissociation d'une base :

► ► Le coefficient de dissociation d'une base est donné par la formule :  $\alpha = \frac{[HO^-]}{C}$

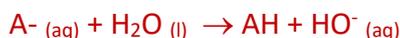
où  $C$  représente la concentration initiale de la base

### D.3. Les bases fortes

Lorsque la quantité de la base est ultra faible dans l'état final, et donc indétectable, on considère que la réaction est totale, et on dit que la base est une base forte

$$\alpha = \frac{[HO^-]}{C} = 1 \rightarrow [HO^-] = C$$

► ► Une base est dite "base forte" si sa réaction avec l'eau est considérée comme totale :



► ► Le coefficient de dissociation d'une base forte est  $\alpha = 1$  ; on a alors les relations

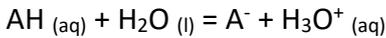
$$[HO^-] = C$$

(Relations uniquement valables dans le cas des bases fortes !!)

## E. Constante d'acidité d'un couple

### E.1. Définitions

- L'équation de la réaction qui se produit entre l'acide AH d'un couple et l'eau s'écrit :



C'est un équilibre chimique, caractérisé par une constante d'équilibre.

► ► **La constante d'acidité d'un couple est la constante d'équilibre liée à la réaction entre l'acide du couple et l'eau :**  $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$

Comme toute constante d'équilibre, la constante d'acidité dépend uniquement de la température

► ► **On définit le  $\text{p}K_a$  d'un couple par la relation  $\text{p}K_a = -\log K_a$**

**Remarque :** On définit de même une constante de basicité comme étant la constante d'équilibre de la réaction entre la base  $\text{A}^-$  et l'eau :  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{AH} + \text{HO}^-$  On a alors :  $K_b = \frac{[\text{AH}] \times [\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]}$

On peut montrer que les constantes d'acidité  $K_a$  et de basicité  $K_b$  sont reliées par la relation :  $K_e = K_a \times K_b$   
On utilise plus souvent la constante d'acidité  $K_a$

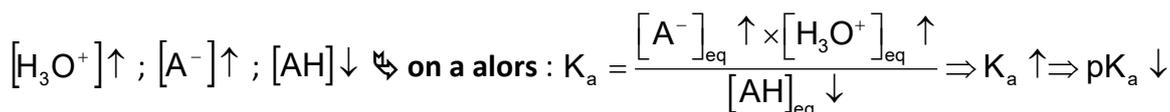
### E.2. Les couples de l'eau

Pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ on obtient :	Pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ on obtient :
$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 1$	$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{1} = K_e = 10^{-14}$
$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log 1 = 0$	$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log 10^{-14} = 14$

- ► **Couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  :**  $K_a = 1$   $\text{p}K_a = 0$  (pour toutes températures)  
 ► ► **Couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  :**  $K_a = K_e = 10^{-14}$   $\text{p}K_a = 14$  (à 25°C)

### E.3. Classement des couples acide/base

- Un acide est d'autant plus fort qu'il est capable de céder un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct :  $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$



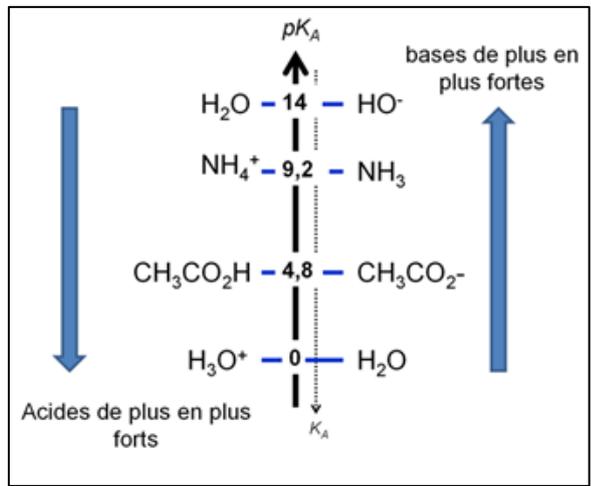
- ► **Plus un acide est fort :**  
 - plus la constante d'acidité  $K_a$  du couple est grande  
 - plus son  $\text{p}K_a$  est petit

▪ Une base est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct :  $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AH + HO^-_{(aq)}$

$$[A^-] \downarrow ; [AH] \uparrow ; [HO^-] \uparrow ; [H_3O^+] \downarrow \text{ (car } [H_3O^+] \times [HO^-] = cte = 10^{-14} = K_e \text{)}$$

↳ on a alors :  $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \downarrow \times [H_3O^+]_{eq} \downarrow}{[HA]_{eq} \uparrow} \Rightarrow K_a \downarrow \Rightarrow pK_a \uparrow$

- ▶ **Plus une base est forte :**
- plus la constante d'acidité  $K_a$  du couple est petite
- plus son  $pK_a$  est grand



### E.4. Constante d'acidité et coefficient de dissociation

▪ Plus le  $K_a$  d'un acide augmente (plus son  $pK_a$  diminue), plus l'acide est fort, plus sa dissociation augmente

**Exemple :**

<i>Influence du <math>pK_A</math> sur le coefficient de dissociation d'acides de même concentration <math>1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}</math></i>		
Acide éthanoïque	Acide benzoïque	Acide méthanoïque
$pK_A = 4,7$	$pK_A = 4,2$	$pK_A = 3,7$
$\alpha = 4 \%$	$\alpha = 7,6 \%$	$\alpha = 12,3 \%$



### E.5. Relation de Henderson-Hasselbalch

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \rightarrow [H_3O^+]_{eq} = \frac{[AH]_{eq} \times K_a}{[A^-]_{eq}} = K_a \times \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

$$pH = -\log[H_3O^+]_{eq} = -\log\left(K_a \times \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}\right) = -\left(\log K_a + \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}\right)$$

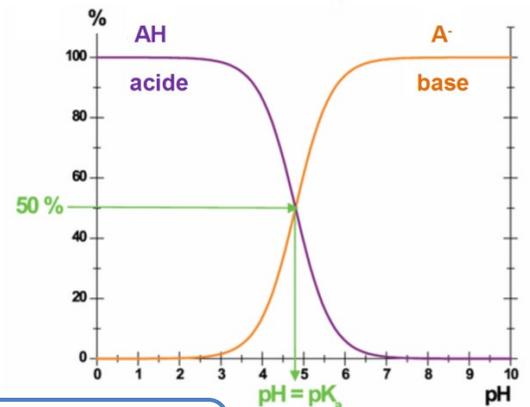
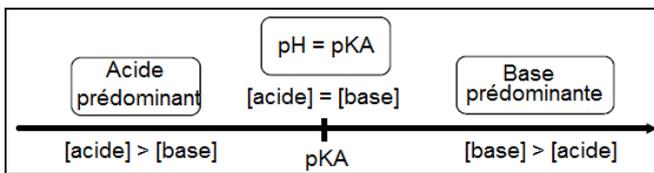
Car  $\log(a \times b) = \log a + \log b$

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}} = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

► ► **Relation de Henderson-Hasselbalch :**  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

Lorsque $pH = pK_a$	Lorsque $pH > pK_a$	Lorsque $pH < pK_a$
$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 1$	$\log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} > 1$	$\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} < 1$
$[A^-] = [HA]$	$[A^-] > [HA]$	$[A^-] < [HA]$
La forme acide et la forme basique ont la même concentration	La forme basique du couple prédomine sur la forme acide	La forme acide du couple prédomine sur la forme basique

On résume ces résultats dans un diagramme de prédominance ou dans un diagramme de distribution



### E.6. Les solutions tampons

► ► **Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.**

Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions égales d'un acide faible et de sa base conjuguée

$$[A^-] = [AH] \rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log 1 = pK_a$$

► ► **Le pH d'une solution tampon est égal au pKa du couple acide/base constituant la solution**