

Séquence 1

Les acides et les bases

A. Le pH d'une solution aqueuse

A.1. L'autoprotolyse de l'eau		P1
A.2. Le produit ionique de l'eau		P1
A.3. L'échelle de pH		P2

B. Les acides et les bases

B.1. Acides et bases selon Bronsted		P3
B.2. Forces des acides et des bases		P4
B.3. K_a et pK_a d'un couple acide/base		P5
B.4. Domaine de prédominance		P6
B.5. Les solutions tampons		P6

A. Le pH d'une solution aqueuse

▪ 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.

A.1. L'autoprotolyse de l'eau

▪ L'eau distillée conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions (les ions oxonium H_3O^+ et les ions hydroxydes HO^-) qui proviennent d'une réaction de l'eau... sur elle-même !

Cette réaction s'appelle l'autoprotolyse de l'eau

♦ **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 !

A.2. Le produit ionique de l'eau

▪ Toute solution aqueuse contient donc des molécules d'eau (*évidemment !!*) et des ions H_3O^+ et HO^- (venant de la réaction d'autoprotolyse vue précédemment).

On peut montrer (en faisant des mesures de conductivités – voir cours SPCL chimie) que **dans toute solution aqueuse**, le produit $[H_3O^+] \times [HO^-]$ est égale à une constante, notée K_e , est appelée « produit ionique de l'eau ».

Cette constante ne dépend que de la température de la solution

♦ **On appelle produit ionique de l'eau le produit noté $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$**

Le produit ionique de l'eau K_e ne dépend que de la température.

Lorsque la température vaut 25°C, le produit ionique de l'eau vaut : **$K_e = 1,0 \times 10^{-14}$**

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 directement lié à la concentration des ions hydronium (ou oxonium) H_3O^+ dans la solution. Le pH est une grandeur sans dimension. Il est défini par :

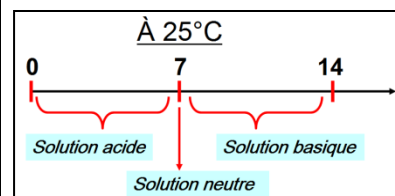
♦ Le pH est une grandeur (sans unité) défini par la relation : $pH = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

Remarque : quand la concentration $[H_3O^+]$ augmente alors le pH diminue et inversement.

Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- venant de l'autoprotolyse de l'eau. On a

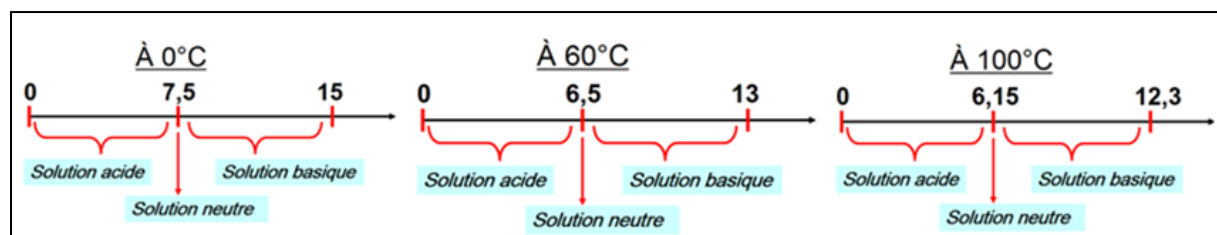
$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

La solution est dite neutre	La solution est dite acide	La solution est dite basique
Si $[H_3O^+] = [HO^-]$	Si $[H_3O^+] > [HO^-]$	Si $[H_3O^+] < [HO^-]$
On a alors $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$	$pH < 7$	$pH > 7$

**Remarques :**

(1) Les valeurs précédentes sont valables pour des solutions à 25°C

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



(2) Lors de la dilution d'une solution acide ou basique, le pH se rapproche toujours du pH neutre ($pH = 7$) :

→ pour une solution acide, le pH va augmenter, pour atteindre la valeur de 7 (sans la dépasser)

→ pour une solution basique le pH va diminuer, pour atteindre la valeur de 7 (sans la dépasser)

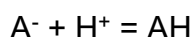
B. Les acides et les bases

B.1. Acides et bases selon Bronsted

♦ 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



♦ 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



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

♦ Suivant les conditions expérimentales : AH se transforme en A^- ou A^- se transforme en AH. Ces deux espèces sont dites conjuguées et forment **un couple acide base AH/ A^-**

Exemple : suivant les conditions expérimentales :

CH_3CO_2H se transforme en $CH_3CO_2^-$ suivant la réaction : $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$

$CH_3CO_2^-$ se transforme en CH_3CO_2H suivant la réaction : $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$

Ces deux espèces sont dites conjuguées et forment **un couple acide base** $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$

Exemple :

$H_2PO_4^-$ peut perdre un proton pour donner HPO_4^{2-} : $H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$ $\hookrightarrow$ couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$

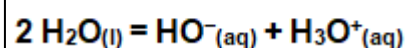
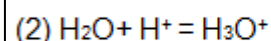
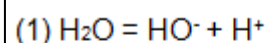
$H_2PO_4^-$ peut gagner un proton pour donner H_3PO_4 : $H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$ $\hookrightarrow$ couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^-$ peut être un acide ou une base selon Bronsted : **c'est une espèce amphotère**

Cas particulier de la molécule d'eau

▪ 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**

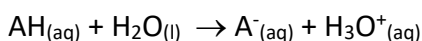
♦ Suivant les conditions expérimentales, la molécule d'eau peut se comporter comme un acide au sens de Bronsted (*elle est capable de donner un proton H^+*) ou comme une base au sens de Bronsted (*elle est capable de capter un proton H^+*) . **C'est une espèce amphotère**

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

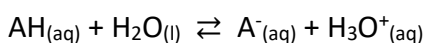
B.2. Forces des acides et des bases

RAPPEL	
Réaction totale	Equilibre chimique
$A+B \rightarrow C+D$	$A+B \rightleftharpoons C+D$ ou $A+B = C+D$
La réaction ne se fait que dans un sens	La réaction peut se faire dans les 2 sens
En fin de réaction, le réactif en défaut à complètement disparu	En fin de réaction, il reste dans le milieu réactionnel les 4 espèces (A, B, C et D)

♦ Lorsque la réaction entre l'acide et l'eau est totale, on dit que l'acide est fort.



♦ Lorsque la réaction entre l'acide et l'eau est un équilibre chimique, on dit que l'acide est faible.



L'acide chlorhydrique (= solution aqueuse de chlorure d'hydrogène)	$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^{+} + Cl^{-}_{(aq)}$	} ACIDES FORTS
L'acide nitrique	$HNO_{3(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^{+} + NO_3^{-}_{(aq)}$	
Les acides carboxyliques	$R-COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+} + R-COO^{-}_{(aq)}$	} ACIDES FAIBLES
Le dioxyde de carbone	$\underbrace{CO_2, H_2O}_{CO_2 \text{ dissous}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+} + HCO_3^{-}_{(aq)}$	

♦ Le caractère « faible » ou « fort » d'un acide se détermine grâce à son coefficient de dissociation :

$$\alpha = \frac{[H_3O^{+}]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} \quad \text{où } C \text{ représente la concentration initiale de l'acide}$$

♦ Le coefficient de dissociation d'un acide fort est $\alpha = 1$. On a alors les relations :

$$[H_3O^{+}] = C \text{ ou } pH = -\log C \quad \text{!!!! Relations uniquement valables dans le cas des acides forts !!!!!}$$

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

Exemple : On donne le pH de 2 solutions d'acide de même concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

	Acide chlorhydrique	Solution d'acide éthanoïque
pH de la solution	pH = 2	pH = 3,4
Coefficient de dissociation de l'acide : $\alpha = \frac{10^{-pH}}{C}$	$\alpha = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1 = 100\%$	$\alpha = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,04 = 4\%$
	Le chlorure d'hydrogène est un acide fort	L'acide éthanoïque est un acide faible

Exemple : Calcul du pH de l'acide chlorhydrique (acide fort) suivant sa concentration:

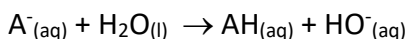
Concentration de la solution	$C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
pH de la solution: $pH = -\log C$	$pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 2$	$pH = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 2,6$

Remarque : Influence de la dilution sur le coefficient de dissociation d'un acide faible (l'acide éthanoïque)

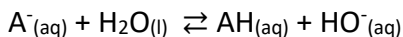
C	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	Plus un acide faible est dilué, plus son coefficient de dissociation augmente
α	$\alpha = 4\%$	$\alpha = 5,7\%$	$\alpha = 12,5\%$	

- Les définitions concernant les bases fortes ou faibles sont analogues à celles concernant les acides : elles s'appuient sur la réaction d'une base avec l'eau.

♦ Lorsque la réaction entre la base et l'eau est totale, on dit que la base est forte.



♦ Lorsque la réaction entre la base et l'eau est équilibrée, on dit que la base est faible.



La soude (= solution aqueuse d'hydroxyde de sodium)	$NaOH_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$	
L' ammoniac (= solution aqueuse d'ammoniac)	$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$	
L'ion carbonate	$CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^{-}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$	

B.3. K_a et pK_a d'un couple acide/base

- Lorsqu'un acide faible est en solution aqueuse, la forme acide du couple AH et sa forme basique A^{-} coexistent en solution puisque la réaction entre l'acide et l'eau ($AH + H_2O \rightleftharpoons A^{-} + H_3O^{+}$) n'est pas totale.

♦ On définit la **constante d'acidité K_a** d'un couple AH/A^{-} par le rapport : $K_a = \frac{[A^{-}]_f \times [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f}$

Où $[A^{-}]_f$, $[H_3O^{+}]_f$ et $[AH]_f$ représentent les concentrations des espèces présentes dans la solution, lorsque l'équilibre est atteint (fin de la réaction à l'état macroscopique)

♦ On définit le **pK_a d'un couple par la relation** $pK_a = -\log K_a \leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

Remarque : Pour un couple donné, les valeurs K_a et pK_a ne dépendent que de la température.

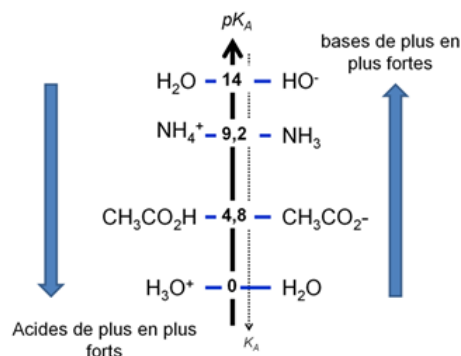
Classement des couples

Plus un acide AH est fort, plus il se dissocie en présence d'eau : l'équilibre chimique est déplacé dans le sens direct, sens de la dissociation ($AH + H_2O \rightleftharpoons A^{-} + H_3O^{+}$)

Plus la concentration en ions H_3O^{+} est importante $\Rightarrow K_a = \frac{[A^{-}]_f \times [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f} \uparrow$ car $[H_3O^{+}] \uparrow$

♦ **Plus un acide est fort** : plus la constante d'acidité K_a du couple est grande $\Rightarrow$ **plus son pK_a est petit**

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



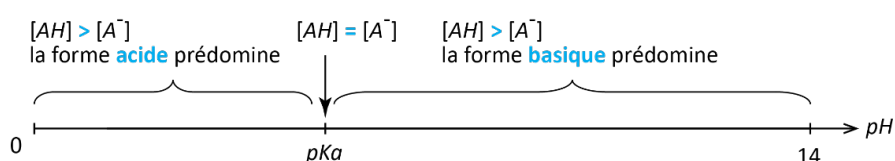
B.4. Domaine de prédominance

▪ Pour un couple acide/base faible une solution aqueuse, on a vu que la forme acide AH et la forme basique A⁻ coexistent en solutions. C'est le pH de la solution qui détermine laquelle de ces deux formes prédomine sur l'autre (*prédominer signifie : avoir la concentration la plus élevée*).

$$\text{Lorsque } [A^-] = [AH] : K_a = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = [H_3O^+]_f \rightarrow pK_a = -\log K_a = -\log [H_3O^+] = pH$$

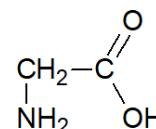
♦ Le pKa d'un couple acide/base est la valeur du pH de la solution dans laquelle les formes acide et basique du couple ont la même concentration : $[AH]_f = [A^-]_f \Leftrightarrow pH = pK_a$

♦ Les espèces prédominent suivant le diagramme de prédominance suivant :



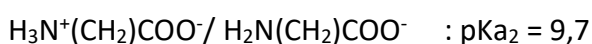
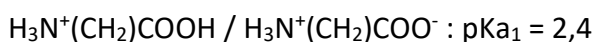
Exemple des acides α-aminés :

▪ Les acides α-aminés sont des molécules possédant une fonction acide carboxylique (groupe $-COOH$) et une fonction amine (groupe $-\bar{N}H_2$). Le groupe carboxyle confère à la molécule un caractère acide, tandis que le groupe amino lui confère un caractère basique.



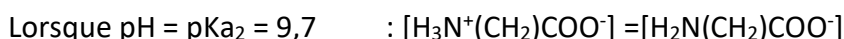
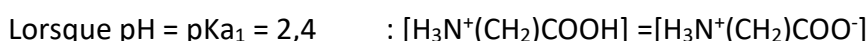
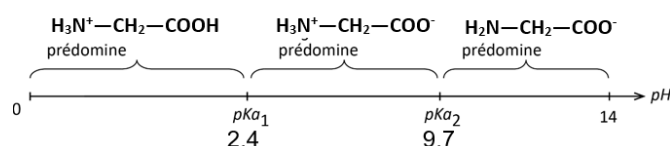
Etudions l'exemple de la glycine qui existe sous trois formes en solution aqueuse (voir ci-contre)

La glycine appartient donc à deux couples ayant chacun un pKa :



Le diagramme de prédominance en solution comporte donc trois domaines :

$H_3N^+ - CH_2 - COOH$	$H_3N^+ - CH_2 - COO^-$	$H_2N - CH_2 - COO^-$



B.5. Solutions tampons

♦ Une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH

{ malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base
malgré une dilution.

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange équimolaire (=même quantité de matière) d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le pH de la solution tampon obtenue est alors proche du pKa du couple.

Remarque : le sang est une solution tampon naturelle. Son pH est quasiment constant (pH_{sang} = 7,4).