

**Partie III: Cours No 10.1 et 2**  
**Acides, bases et équilibre acide/base**

**V.Michaud**

**Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne**



# Table des matières

---

- Introduction, retour sur les équations chimiques
- Définition des acides et des bases
- Équilibres acidobasiques
  - Autoprotolyse de l'eau
  - Couple acide base conjugués
  - Constante d'acidité et basicité
  - Échelle pH
- Calcul du pH de solutions

# Objectifs du cours

---

- Suite de la thermodynamique des systèmes réactifs.
- Comprendre l'influence de l'environnement sur les matériaux, au travers de plusieurs types de réactions, ici acide/base.
- Exemples de réactions:
  - Décapage chimique et dissolution de métaux
  - Durcissement du ciment (production de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et dégradation du ciment (par des acides qui attaquent les phases hydratées)
  - Préparation de substances médicamenteuses ou culinaires..(fromage)
  - Corps humain: acide lactique, acides aminés

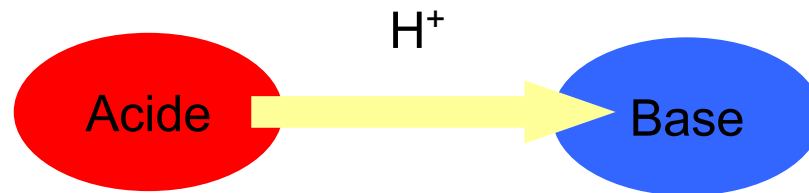
# Introduction

---

Parmi les réactions chimiques, il y en a deux qui sont très importantes et correspondent à soit un échange de proton ( $H^+$ ), soit un échange d'électron ( $e^-$ ). Ce sont respectivement les réactions **d'acide/base**, et les réactions **d'oxydo/réduction** que l'on verra plus tard.

**Acide: donneur** de protons  $HA \rightarrow A^- + H^+$

**Base: accepteur** de protons  $B + H^+ \rightarrow BH^+$



# Définition selon Brønsted- Lowry

---

Une réaction acide/base est une réaction d'**échange de protons entre deux couples donneur/accepteur**. Défini en 1923 par deux chercheurs indépendants (DK, UK)



Exemple:



# Définition selon Brønsted- Lowry

---

Réaction aussi possible dans un milieu **non aqueux**

donneur (AH) + accepteur (B)  $\rightarrow$  accepteur (A<sup>-</sup>) + donneur (BH<sup>+</sup>)

acide + base  $\rightarrow$  base conjuguée + acide conjugué

Exemples:



Acide + base  $\rightarrow$  base conj.+ acide conj.

Dans l'eau, NH<sub>3</sub> est aussi une base:



# Acides, bases forts et faibles

---

**Acide fort:** se dissocie entièrement dans l'eau

**Base forte:** se dissocie entièrement dans l'eau

**Un acide faible ou une base faible:** ne sont pas complètement ionisés dans l'eau et y subsistent sous forme moléculaire non dissociée, car la réaction atteint un équilibre.

HCl est un acide fort. Une solution aqueuse d'HCl contient  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  mais pratiquement pas de molécule HCl non-dissociée. Réaction complète



L'acide acétique est un acide faible. Sa solution aqueuse est constituée essentiellement de molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  intactes et seulement d'une faible proportion de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . On a une réaction à l'équilibre.



# Acides, bases forts et faibles

---

Exemple du cours sur les équilibres:



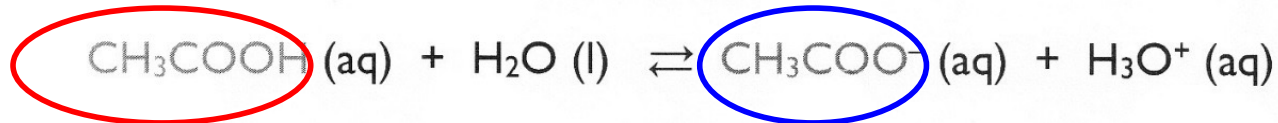
Concentration à l'équilibre [mol/L]

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

**Remarque:** Si la réaction est inversée, la constante d'équilibre doit l'être aussi.

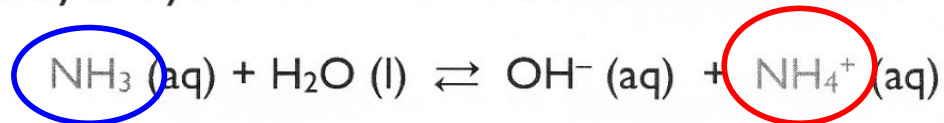
# Acides et bases conjugués

Lorsqu'on dissout, par exemple, l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans l'eau, on obtient des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions acétate:

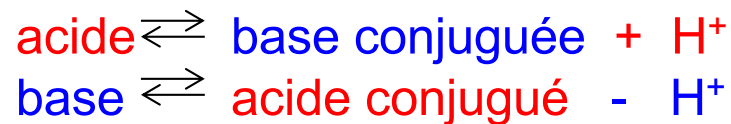


Dans la réaction en retour, l'ion acétate peut capter un proton  $\text{H}^+$  pour reformer l'acide acétique. L'ion acétate est donc une base. Comme l'ion acétate dérive de l'acide acétique par perte d'un proton, on dit qu'il est la **base conjuguée** de l'acide acétique.

De même, lorsqu'on dissout, par exemple, de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans l'eau, on obtient des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  et des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ :

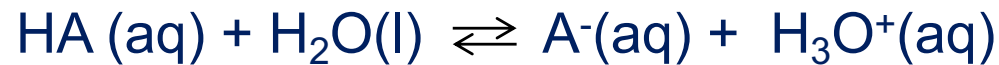


Dans la réaction en retour, l'ion ammonium peut libérer un proton  $\text{H}^+$  pour reformer l'ammoniac. L'ion ammonium est donc un acide. Comme l'ion ammonium forme l'ammoniac par libération d'un proton, on dit qu'il est l'**acide conjugué** de l'ammoniac.



# Constantes d'acidité et de basicité

Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre  $K_a$ ,  $K_b$  pour un acide HA en solution aqueuse:

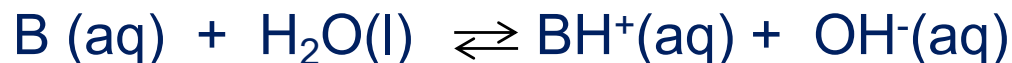


pour une solution suffisamment diluée, l'activité de  $\text{H}_2\text{O}$  est égale à 1, donc :

constante d'acidité (HA / A<sup>-</sup>)  $K_a = \frac{([\text{A}^-] / 1\text{molL}^{-1})([\text{H}_3\text{O}^+] / 1\text{molL}^{-1})}{[\text{HA}] / 1\text{molL}^{-1}}$

$$pK_a = -\log K_a$$

pour une base B en solution aqueuse:



constante de basicité (B / BH<sup>+</sup>)  $K_b = \frac{([\text{BH}^+] / 1\text{molL}^{-1}) \cdot ([\text{OH}^-] / 1\text{molL}^{-1})}{[\text{B}] / 1\text{molL}^{-1}}$

$$pK_b = -\log K_b$$

# Exemples de constantes à 25° C

Acide fort:  $K_a \gg 1$ ,  $pK_a < 0$

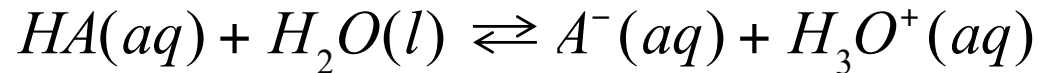
$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$



Nom	Formule	$K_a$	$pK_a$
Ac. chlorhydrique	HCl	$10^8$	-8
Ac. nitrique	HNO <sub>3</sub>	100	-2
Ac. acétique	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Ac. hypochloreux	HClO	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
Ac. cyanhydrique	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ac. phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$6,9 \cdot 10^{-3}$	2,16
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32
Ac. sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^3$	-3
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$10^{-2}$	2

# Relations entre $K_a$ et $K_b$ couples conjugués

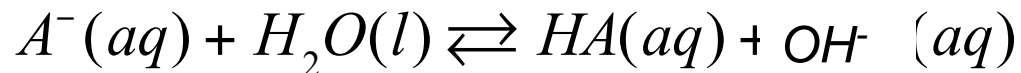
A tout acide fort correspond une base conjuguée faible et vice versa.



acide

base conjuguée

$$K_a = \frac{([A^-]/1M) \cdot ([H_3O^+]/1M)}{([HA]/1M)}$$



base

acide conjugué

$$K_b = \frac{([HA]/1M) \cdot ([OH^-]/1M)}{([A^-]/1M)}$$

Pour un acide et sa base conjuguée, les constantes d'équilibre sont reliées au produit ionique de l'eau par l'expression:

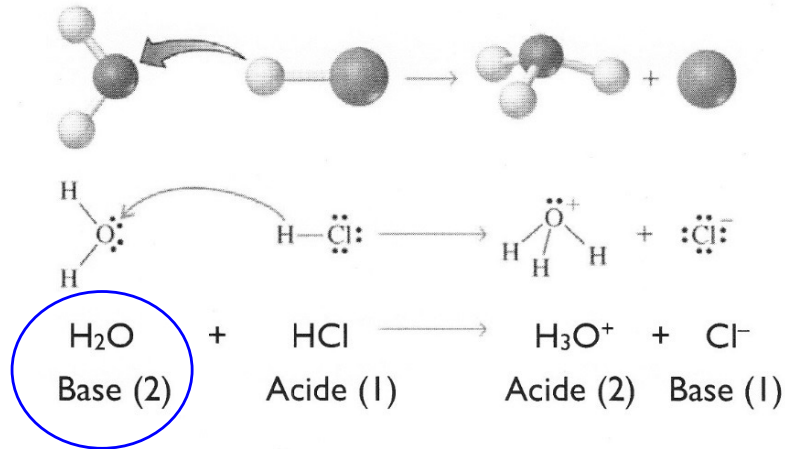
$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+]}{1M} \cdot \frac{[OH^-]}{1M} = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } T = 25^\circ \text{ C}$$

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$$

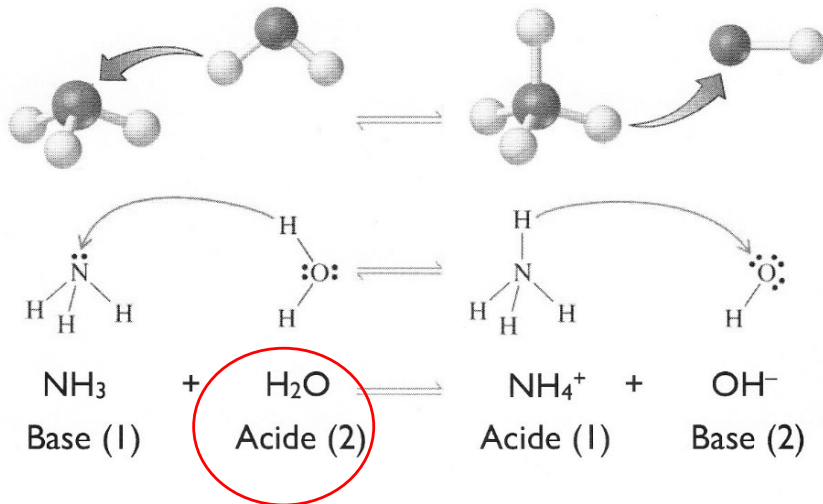
$$pK_a + pK_b = 14$$

Cette relation importante s'applique à tous les couples conjugués acide-base en solution aqueuse

# L'eau: amphotère



HCl est un acide fort.  
Sa réaction avec l'eau  
(=hydrolyse) est complète.  
H<sub>2</sub>O agit comme une base.



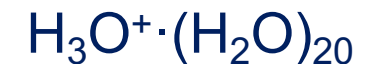
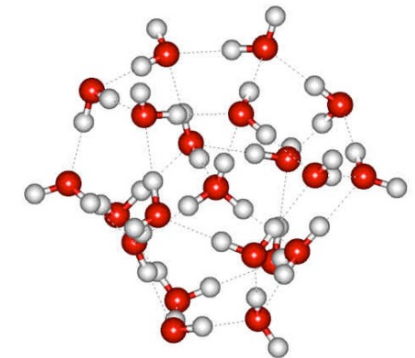
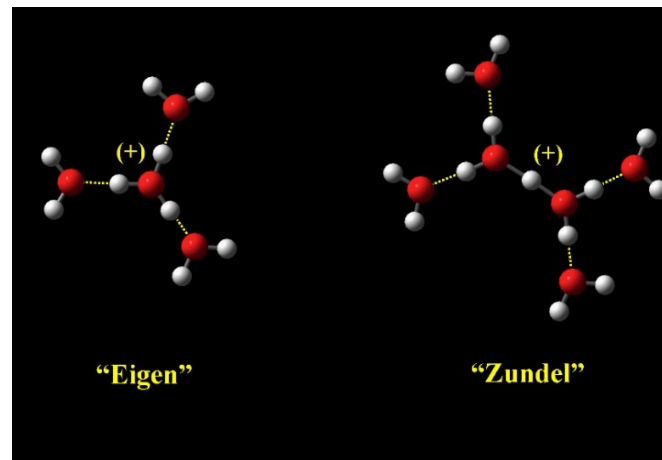
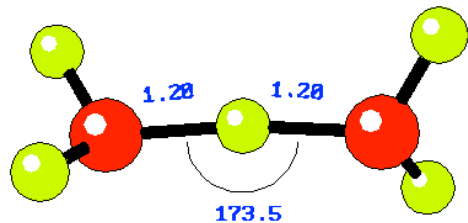
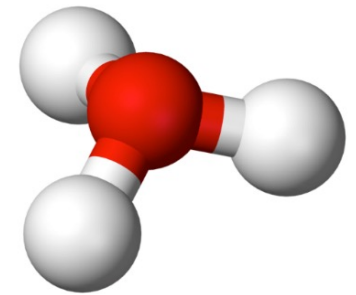
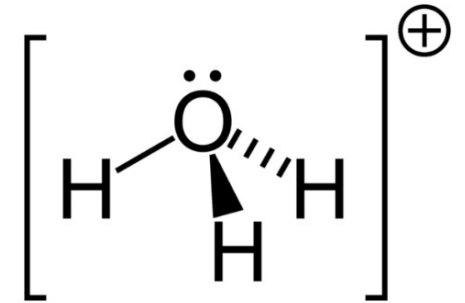
NH<sub>3</sub> est une base faible. Son  
ionisation est partielle et un  
équilibre s'établit avec les produits  
de l'hydrolyse. H<sub>2</sub>O agit comme un  
acide dans cet équilibre.

H<sub>2</sub>O peut à la fois agir comme une base ou un acide de Brønsted.  
H<sub>2</sub>O est dite **amphotère** (ou amphiprotique car c'est un solvant ou  
ampholyte)

# L'ion hydronium



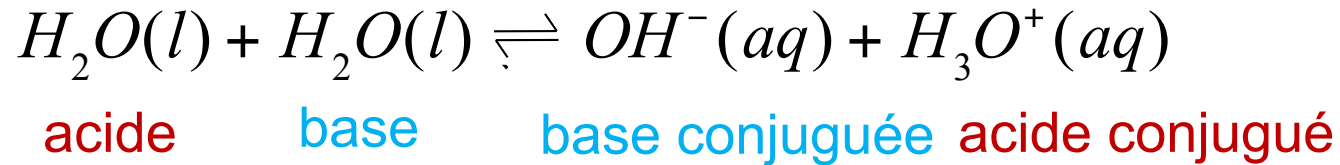
Les chimistes utilisent  $\text{H}^+(\text{aq})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  d'une façon interchangeable. En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par des ponts hydrogène, sous forme d'agrégats  $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$



# Autoprotolyse de l'eau

---

H<sub>2</sub>O peut agir comme un **acide** ou comme une **base**:



**produit ionique de l'eau K<sub>e</sub>**: (activité de l'eau ~ 1; liquide pur) à T = 25° C

$$K_e = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \cong [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot 1M^{-2} \cong 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14.0$$

Dans l'eau pure à 25 °C:

$$[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7} M$$

La concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> est très basse dans l'eau pure.  
=> **faible conductivité de l'eau distillée**

# Force relative des paires acide/base conjuguées

Acides forts

Acides faibles

Acides très faibles  
(acidité négligeable)

	ACID	BASE		
100% ionized in H <sub>2</sub> O	Strong	HCl	Cl <sup>-</sup>	Negligible
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	H <sub>2</sub> O	
↑ Acid strength increases	Weak	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Weak
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		HF	F <sup>-</sup>	
		HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	
		H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
		HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
		H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	
Negligible	Strong	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	100% protonated in H <sub>2</sub> O
		H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	
		CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

Bases très faibles  
Basicité négligeable

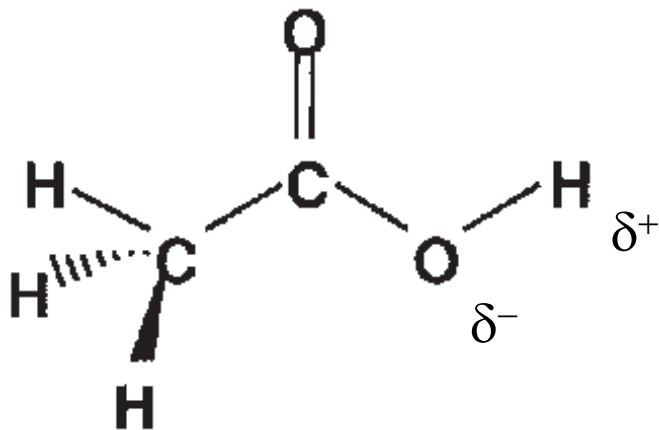
Bases faibles

Bases fortes  
(KOH, NaOH)

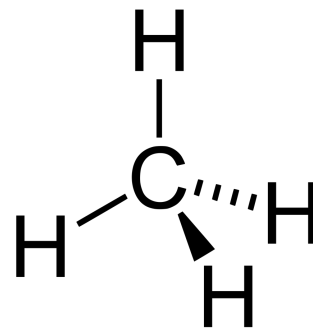
# Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

Voir si la molécule comporte un ou plusieurs atomes de H **ionisables**, selon sa position et selon l'électronégativité de la molécule.



Ionisable



pas ionisable

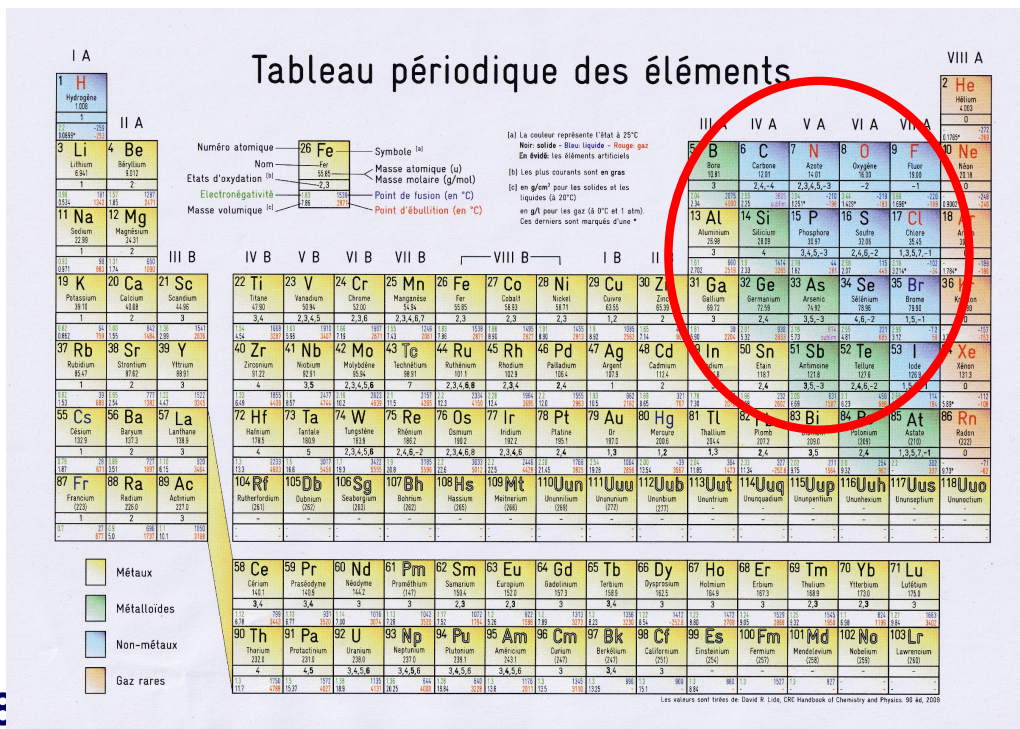
Attention:  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ ,  
 $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

# Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

**Acide binaire:** hydrogène plus un non-métal, A  
 Formule: HA, H<sub>2</sub>A ou H<sub>3</sub>A, si A appartient au groupe VII A, VI A ou V A

Plus l'énergie de liaison est faible, plus l'acide est fort.



	HF	HCl	HBr	HI
Energie (kJ/mol)	569	431	368	297
Rayon de l'ion(pm)	136	181	195	216
K <sub>a</sub>	6.6 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>

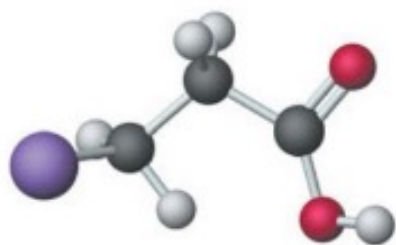
# Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

## Différence d'électronégativité:

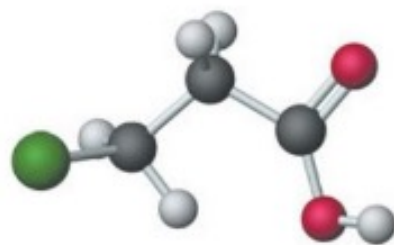
Exemple oxacide: H-O-E (E non métal), plus E est électronégatif, plus l'acide est fort.

Acide carboxyliques: R-COOH, si R est une chaîne hydrocarbonée simple, plus d'influence. Si R contient des atomes électronégatifs, cela affaiblit la liaison OH et rend l'acide plus fort.



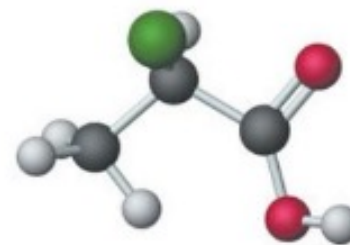
Acide 3-iodopropanoïque

$K_a = 8,3 \times 10^{-5}$  <



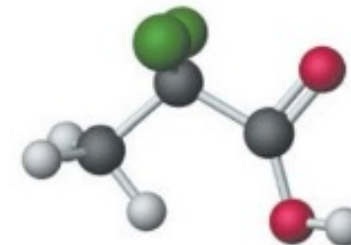
Acide 3-chloropropanoïque

$K_a = 1,0 \times 10^{-4}$  <



Acide 2-chloropropanoïque

$K_a = 1,4 \times 10^{-3}$  <



Acide 2,2-dichloropropanoïque

$K_a = 8,7 \times 10^{-3}$

Force croissante des acides

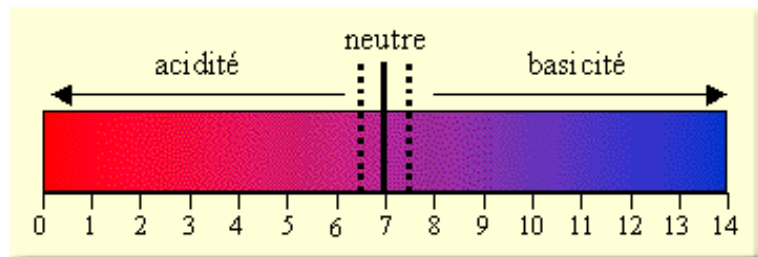


# Le pH d'une solution

Indication de l'acidité d'une solution: molarité des ions  $H^+$ ,  
échelle logarithmique:

$$pH = -\log ([H_3O^+]/1M) \text{ et } pOH = -\log ([OH^-]/1M)$$

Plus la solution est acide, plus la concentration en  $H^+$  est grande et donc plus la valeur du pH est basse.



pH = 7 : pH de l'eau pure

Solution acide : pH < 7

Solution basique : pH > 7

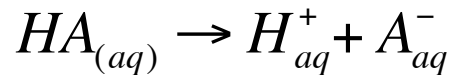
	$[H^+]$ (M)	pH	pOH	$[OH^-]$ (M)
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	$1 \times 10^{-14}$
Gastric juice	$1 \times 10^{-1}$	1.0	13.0	$1 \times 10^{-13}$
Lemon juice	$1 \times 10^{-2}$	2.0	12.0	$1 \times 10^{-12}$
Cola, vinegar	$1 \times 10^{-3}$	3.0	11.0	$1 \times 10^{-11}$
Wine	$1 \times 10^{-4}$	4.0	10.0	$1 \times 10^{-10}$
Tomatoes	$1 \times 10^{-4}$	4.0	10.0	$1 \times 10^{-10}$
Banana	$1 \times 10^{-5}$	5.0	9.0	$1 \times 10^{-9}$
Black coffee	$1 \times 10^{-5}$	5.0	9.0	$1 \times 10^{-9}$
Rain	$1 \times 10^{-6}$	6.0	8.0	$1 \times 10^{-8}$
Saliva	$1 \times 10^{-6}$	6.0	8.0	$1 \times 10^{-8}$
Milk	$1 \times 10^{-7}$	7.0	7.0	$1 \times 10^{-7}$
Human blood, tears	$1 \times 10^{-7}$	7.0	7.0	$1 \times 10^{-7}$
Egg white, seawater	$1 \times 10^{-8}$	8.0	6.0	$1 \times 10^{-6}$
Baking soda	$1 \times 10^{-8}$	8.0	6.0	$1 \times 10^{-6}$
Borax	$1 \times 10^{-9}$	9.0	5.0	$1 \times 10^{-5}$
Milk of magnesia	$1 \times 10^{-10}$	10.0	4.0	$1 \times 10^{-4}$
Lime water	$1 \times 10^{-11}$	11.0	3.0	$1 \times 10^{-3}$
Household ammonia	$1 \times 10^{-12}$	12.0	2.0	$1 \times 10^{-2}$
Household bleach	$1 \times 10^{-13}$	13.0	1.0	$1 \times 10^{-1}$
NaOH, 0.1 M	$1 \times 10^{-13}$	13.0	1.0	$1 \times 10^{-1}$
	$1 \times 10^{-14}$	14.0	0.0	$1 (1 \times 10^{-0})$

pour une solution aqueuse, pH + pOH = 14

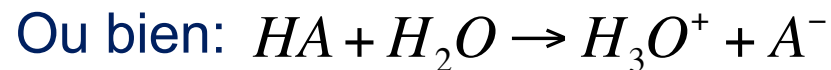
# Calcul du pH d'une solution d'un acide fort

L'acide fort est entièrement dissocié dans l'eau,  $[H^+] = [HA]^0$   
avec  $[HA]^0$  la concentration initiale:

$$[H^+] = [HA]^0 = C_a$$



dissociation complète !



$$pH = -\log ([H^+]/1M) = -\log (C_a/1M)$$

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a \gg 1$$

pKa < 0

Exemples:      0.1 M HCl :  $pH = -\log(0.1) = 1.00$   
                   $10^{-3}$  M HCl =  $-\log(10^{-3}) = 3.00$

**Attention:** Dans le cas où  $[HA]^0 > 10^{-6}$  M, les ions  $H^+$  en solution proviennent essentiellement de la dissociation de HA, on peut donc négliger l'autodissociation de l'eau, **mais** pas pour les solutions diluées  $[HA]^0 < 10^{-6}$  M

# Calcul du pH d'une solution diluée d'un acide fort

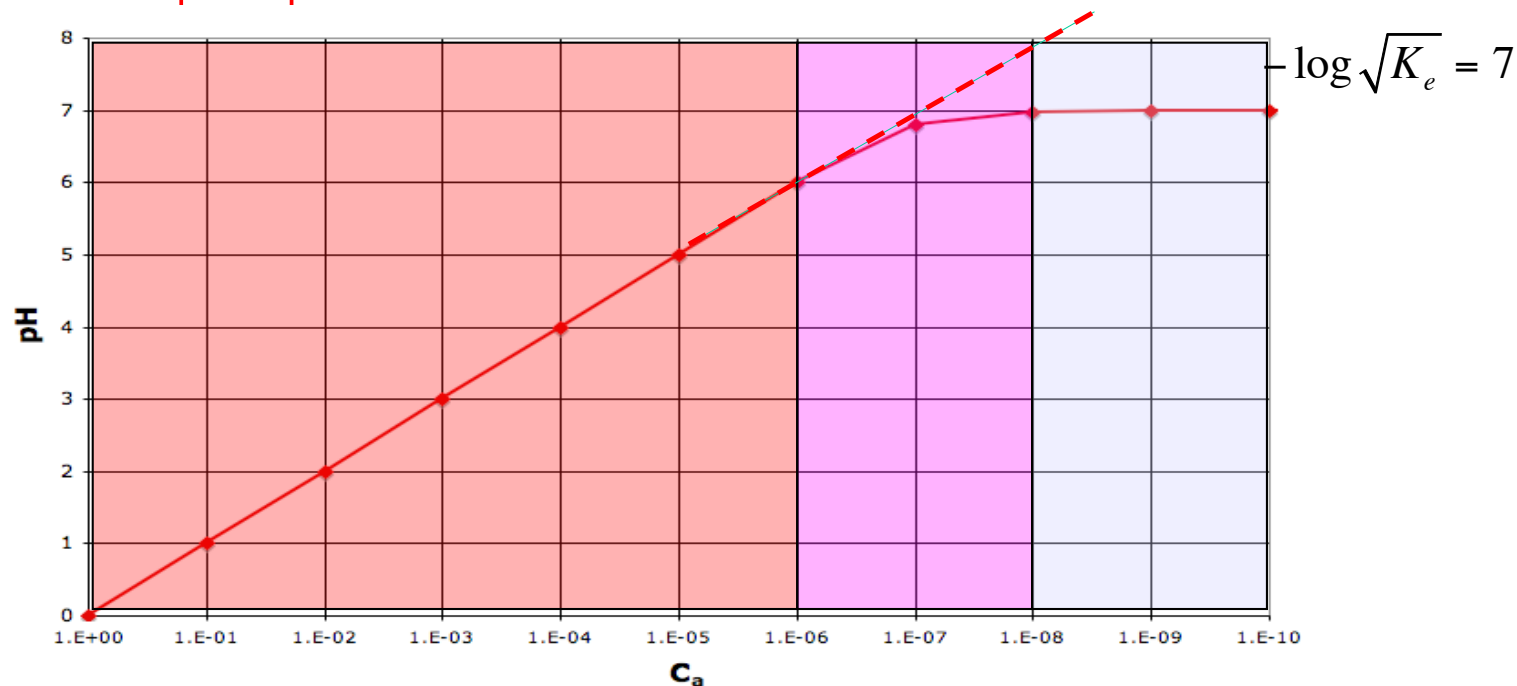
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$       $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$      dissolution complète de l'acide HCl à une conc.  $C_a$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$      autoprotolyse de l'eau

pour  $c_a < 10^{-6}$  on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

$$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [\text{H}^+] = c_a$$

$$c_a < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 10^{-7}$$



# Calcul du pH d'une solution en général

---



Remarque par souci de simplicité, on exprime ici  $K_a$  et  $K_e$  à partir des concentrations des espèces chimiques. Pour retrouver les constantes d'équilibre adimensionnelles, il faut diviser chaque concentration par 1 M

4 équations:  $K_a$ ,  $K_e$ , concentration initiale d'acide  $c_a$  donnée;  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HA$ ,  $A^-$  cherchés

1. Equilibre dissociation:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

2. Autoprotolyse de l'eau:

$$[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

3. Bilan des masses:  
(conservation de masse)

$$[HA] + [A^-] = [HA]_0 = c_a$$

4. Electroneutralité:  
(conservation de charge)

$$[H^+] - [OH^-] - [A^-] = 0$$

# Calcul du pH d'une solution d'acide fort

---



Remarque par souci de simplicité, on exprime ici  $K_a$  et  $K_e$  à partir des concentrations des espèces chimiques. Pour retrouver les constantes d'équilibre adimensionnelles, il faut diviser chaque concentration par 1 M

4 équations:  $K_a$ ,  $K_e$ , concentration initiale d'acide  $c_a$  donnée;  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HA$ ,  $A^-$  cherchés

HA négligeable dans le cas d'un acide fort  
 $[A^-] = C_a$  (approximativement)

D'après les équations 3 et 4:  $[H^+] = [A^-] + [OH^-] = c_a + [OH^-]$

En introduisant la valeur de  $[OH^-] = K_e/[H^+]$  tirée de l'éq.2, on obtient:

$$[H^+] = c_a + (K_e/[H^+])$$

$$\text{ou } [H^+]^2 - c_a [H^+] - K_e = 0$$

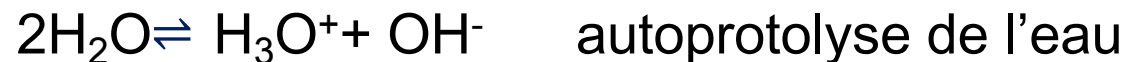
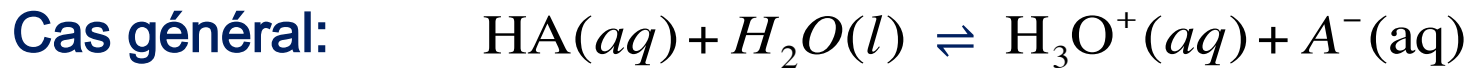
$$[H^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$$

---

# Calcul du pH d'une solution d'un acide faible

---

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique  $c_a = \text{concentration initiale } [HA]_0$   
dissociation partielle  $K_a \ll 1$   $pK_a > 0$



Système de 4 équations à résoudre pour trouver le pH de la solution, qui donne une équation du 3<sup>ième</sup> degré en  $[H_3O^+]$ :



# Calcul du pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique  $c_a = \text{concentration initiale } [HA]_0$ . **Si  $c_a$  est suffisamment grande** alors on peut dire

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$[HA]_{\text{équilibre}} = [HA]_0 - [H^+]$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau

$$K_a \ll 1$$

$$pK_a > 0$$

Exemple: CH<sub>3</sub>COOH : pK<sub>a</sub> = 4.75 dissociation

	HA	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>
Concentration initiale	$c_a$	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_a - x$	x	x

*général*

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x} \quad \rightarrow \quad x^2 - K_a \cdot (c_a - x) = 0$$

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

$$\text{Si } [HA]_0 > 100 K_a : x = [H^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log[HA]_0)$$

# Calcul du pH d'une solution d'une base forte

---

Soit une solution aqueuse d'une base forte B avec  $c_b = [B]_0$   
concentration initiale de B

dissociation complète !  $B(aq) + H_2O(aq) \rightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$

$$\frac{[B^+][OH^-]}{[B]} = K_b \gg 1$$

concentration initiale  $c_b = [B]_0$

$$pOH = -\log(c_b)$$

$$pH = 14 - pOH$$

Exemples: 0.1 M NaOH :  $pOH = -\log(0.1) = 1.00$   $pH = 14 - pOH = 13$

$10^{-3}$  M NaOH,  $pOH = -\log(10^{-3}) = 3.00$   $pH = 14 - pOH = 11$

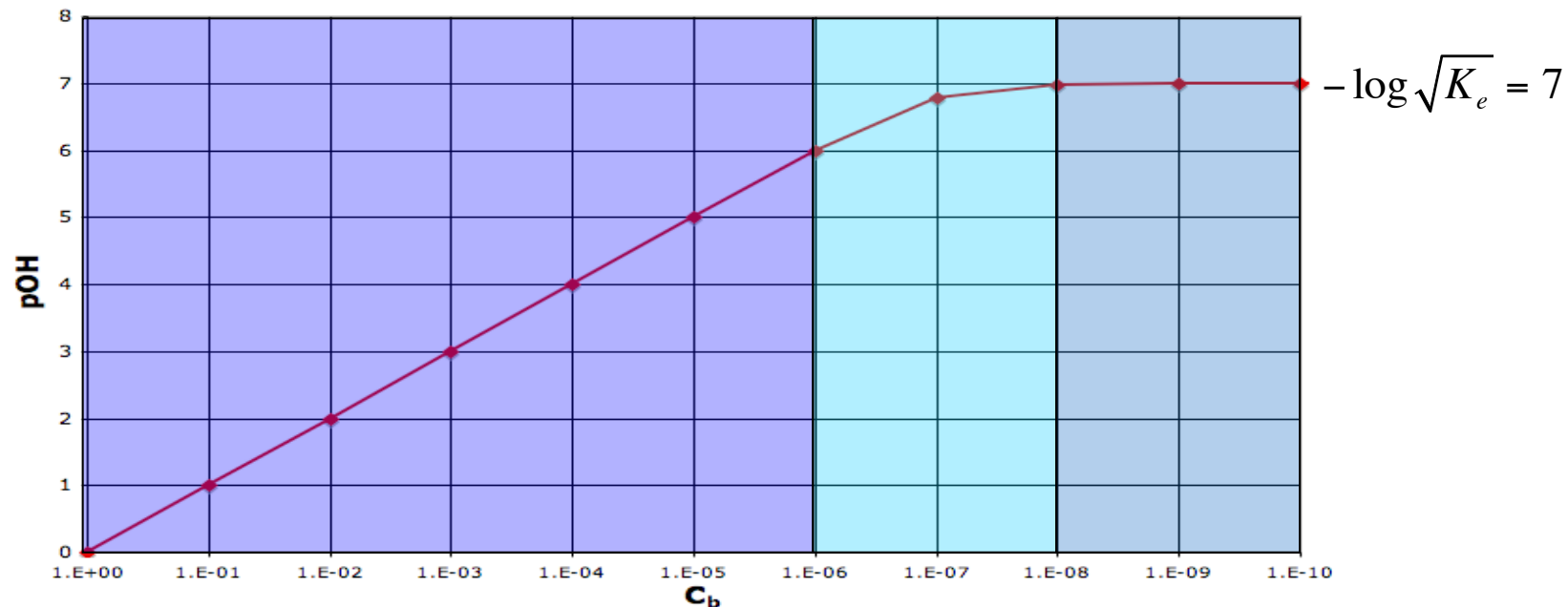
Attention:  $c_b < 10^{-6}$  l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable !

# pOH d'une solution aqueuse diluée de base forte

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$      $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$     Dissolution complète de la base

$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$      $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$     autoprotolyse de l'eau

$$c_b > 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = c_b \quad [\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2} \quad c_b < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 10^{-7}$$



pour  $c_b < 10^{-6}$  on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

# Calcul du pH d'une solution d'une base faible

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale  $[B]_0 = c_b$ . Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau:

dissociation partielle  $K_b \ll 1$   $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$

Exemple:  $c_b$  M solution de B::

	B	BH <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Concentration initiale	$c_b$	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_b - x$	x	x

A l'équilibre:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_b - x} \Rightarrow x^2 - K_b \cdot (c_b - x) = 0$$

$général : x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_b}}{2}$

Si  $[B]_0 > 100 K_b : x = [OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$

avec  $pK_a + pK_b = 14$

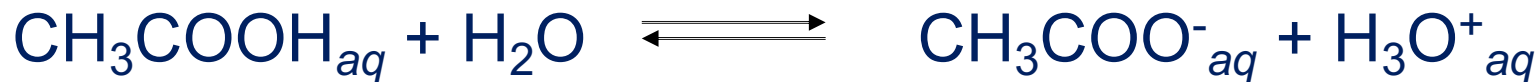
$$pH = 14 + \frac{1}{2} (-pK_b + \log[B]_0)$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log[B]_0)$$

# Acide base: ion commun

---

Exemple: solution d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dans l'eau.



Si on dissout dans cette solution de l'acétate de sodium,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , il va se dissocier complètement en  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}$  et  $\text{Na}^+$ , le sodium dissout ne fait rien, mais les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}$  vont participer à la réaction ci-dessus, et par le principe de Le Chatelier, l'équilibre se déplacera vers la gauche. Cela aura tendance à diminuer les ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{aq}$  et donc **à augmenter** le pH de la solution. L'ion acétate est un «ion commun», dont la présence par le biais de l'acétate de sodium change l'équilibre acide/base.

# Acide base: solutions tampon

---

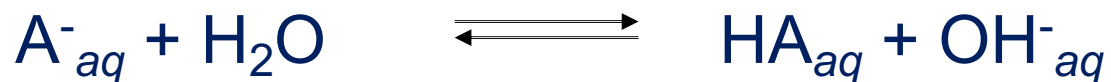
Une **solution** dont le pH varie peu, même quand on y ajoute un acide ou une base en petite quantité, est une **solution tampon**. Elle contient par exemple un acide faible et sa base conjuguée, ou une base faible et son acide conjugué.

- Exemples: acide acétique plus acétate de sodium, sang...
- Comment cela fonctionne-t-il?

# Acide base: solutions tampon

---

Exemples: acide faible AH et sel de sa base conjuguée, Na<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, de concentration  $c_a$  et  $c_b$ .



Si HA est faiblement dissocié, alors en première approximation:

$$[\text{HA}] \approx c_a \text{ et } [\text{A}^-] \approx c_b.$$

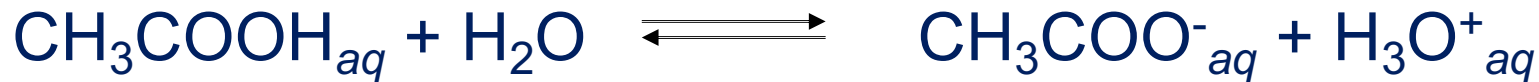
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \text{ donc } \text{pH} \approx \text{pKa} - \log(c_a/c_b)$$

Equation de Henderson-Hasselbalch

# Acide base: solutions tampon

---

Exemples: acide acétique 1M, et de l'acétate de sodium 1M, la réaction s'écrit



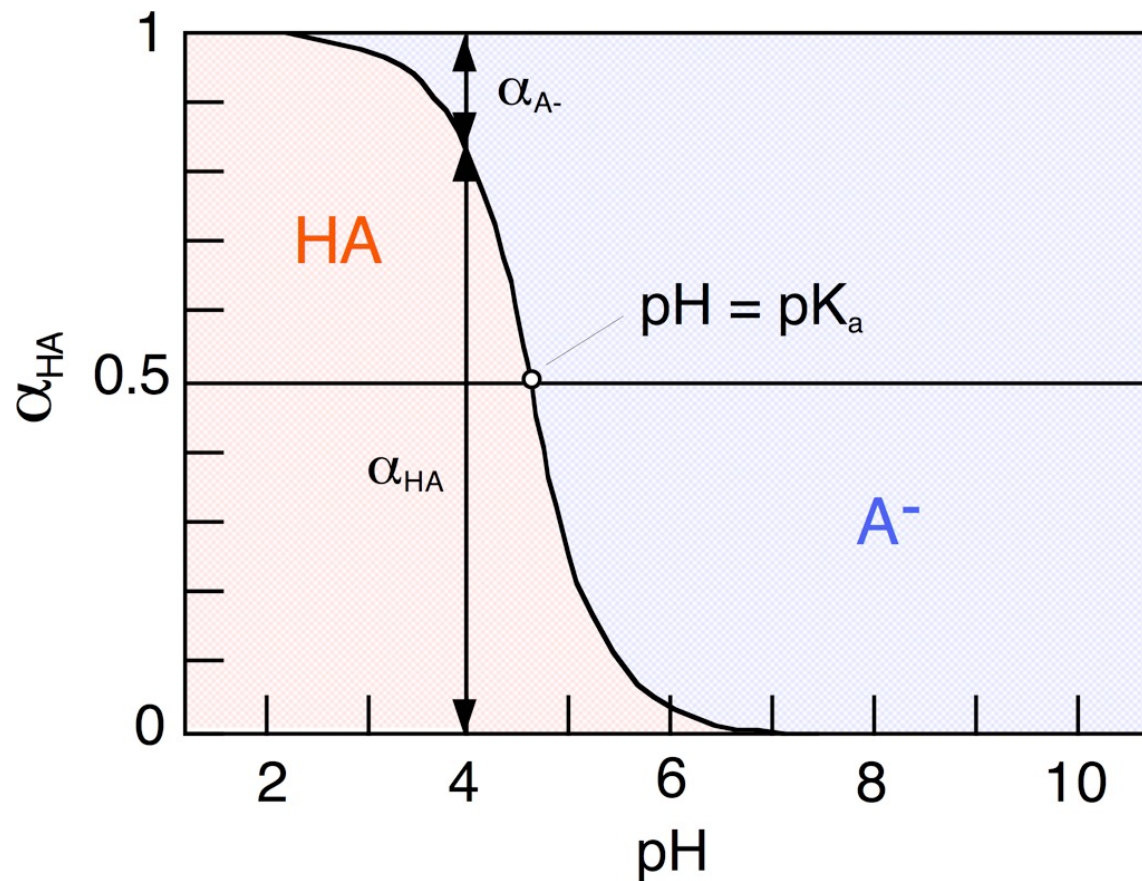
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

A l'équilibre,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx K_a$ , car il y a autant de l'un que de l'autre, et  $\text{pH} = \text{p}K_a = 4.74$ .

Si j'ajoute du  $\text{OH}^-$ , ou du  $\text{H}_3\text{O}^+$  l'équilibre sera un peu modifié mais peu, car le ratio des concentrations  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1-x}{1+x}$ , ou  $x$  est la petite valeur de  $\text{OH}^-$  rajoutée, par exemple.

# Acide base: solutions tampon

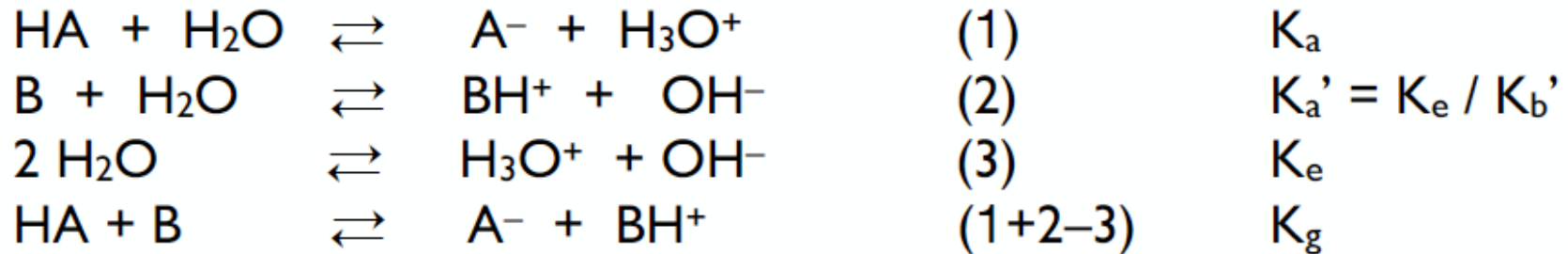
$\alpha(\text{HA})$ , fraction d'acide non dissocié =  $[\text{HA}] / (c_a + c_b) = [\text{H}_3\text{O}^+] / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$ .



# Acide base: pH de 2 couples acide/base

---

HA avec B, (ou A<sup>-</sup> avec BH<sup>+</sup>):



Il faut faire la liste des espèces présentes dans la solution, écrire les relations entre les concentrations, et tout exprimer en fonction de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] pour trouver le pH...équation du 4ième degré.

Cas particulier: mélange équimolaire, c<sub>a</sub>=c<sub>b</sub>, et on suppose peu de réaction globale (K<sub>g</sub> petit), alors K<sub>a</sub>·[HA] >> K<sub>e</sub> et [B] >> K<sub>a</sub>'

*Donc* pH ≈ 1/2 ( pK<sub>a</sub> + pK<sub>a</sub>' )

# A retenir du cours d'aujourd'hui

---

- *Identifier les couples conjugués acido-basiques*
- *Reconnaître et écrire les réactions acide – base*
- *Utiliser la constante d'autoprotolyse de l'eau  $K_e$  pour relier les concentrations des ions  $H^+$  et  $OH^-$  dans les solutions aqueuses des acides et des bases*
- *Déterminer le pH d'une solution à partir d'une concentration connue d'acide ou de base*
- *Utiliser les valeurs  $K_a$  et  $K_b$  pour déterminer les forces relatives des acides et des bases*
- *Calculer le pH des solutions d'acides ou de bases fortes et faibles (diluées ou concentrées)*
- *Savoir ce qu'est une solution tampon*

# Résumé

---

- Selon la définition de Brønsted-Lowry, un acide est un donneur de proton (ion hydrogène) et une base est un accepteur de proton. Deux substances liées par le transfert d'un proton forment une paire acide-base conjuguée ou base-acide conjugué.
- L'eau est amphiprotique. Dans l'eau, les concentrations des ions hydronium ( $H^+$ ) et des ions hydroxyde ( $OH^-$ ) sont toujours telles qu'elles vérifient la constante d'autoprotolyse. Il existe deux types d'échelles logarithmiques acide-base: le pH et le pOH. A  $25^\circ C$ , la somme du pH et pOH donne toujours 14.
- Dans une solution, un acide fort s'ionise complètement, alors qu'un acide faible ne s'ionise que partiellement. En général, plus un acide est fort, plus la base conjuguée est faible, et vice versa. Le degré de dissociation d'un acide faible se quantifie avec la constante d'acidité  $K_a$  qui est la constante d'équilibre de l'ionisation de l'acide faible.
- Dans une solution d'acide fort, la concentration d'ions hydrogène est égale à la concentration initiale d'acide. Dans une solution d'acide faible, la concentration  $[H^+]$  est inférieure à la concentration initiale d'acide. Une base forte se dissocie complètement, contrairement à une base faible. La plupart des bases faibles produisent des ions hydroxyde par suite de l'ionisation de l'eau. La constante de basicité d'une base  $K_b$ , décrit le degré de dissociation.

# Exemples (de Hill, Chapitre 4)

Acide	Base conjuguée
HI (acide iodhydrique)	$\text{I}^-$ (ion iodure)
HBr (acide bromhydrique)	$\text{Br}^-$ (ion bromure)
HCl (acide chlorhydrique)	$\text{Cl}^-$ (ion chlorure)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (acide sulfurique)	$\text{HSO}_4^-$ (ion hydrogènesulfate)
$\text{HNO}_3$ (acide nitrique)	$\text{NO}_3^-$ (ion nitrate)
$\text{H}_3\text{O}^+$ (ion hydronium)	$\text{H}_2\text{O}$ (eau)
$\text{HSO}_4^-$ (ion hydrogènesulfate)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ion sulfate)
$\text{HNO}_2$ (acide nitreux)	$\text{NO}_2^-$ (ion nitrite)
HF (acide fluorhydrique)	$\text{F}^-$ (ion fluorure)
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (acide acétique)	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ion acétate)
$\text{H}_2\text{CO}_3$ (acide carbonique)	$\text{HCO}_3^-$ (ion hydrogénocarbonate)
$\text{NH}_4^+$ (ion ammonium)	$\text{NH}_3$ (ammoniac)
$\text{HCO}_3^-$ (ion hydrogénocarbonate)	$\text{CO}_3^{2-}$ (ion carbonate)
$\text{H}_2\text{O}$ (eau)	$\text{OH}^-$ (ion hydroxyde)
$\text{CH}_3\text{OH}$ (méthanol)	$\text{CH}_3\text{O}^-$ (ion méthanolate)

Force croissante des acides



Force croissante des bases