

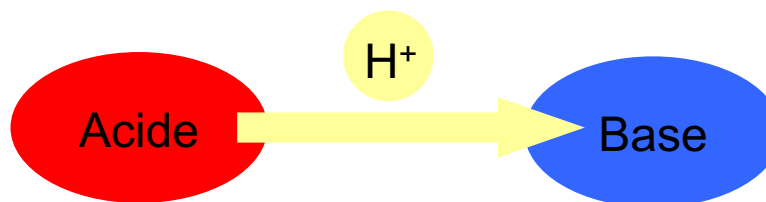
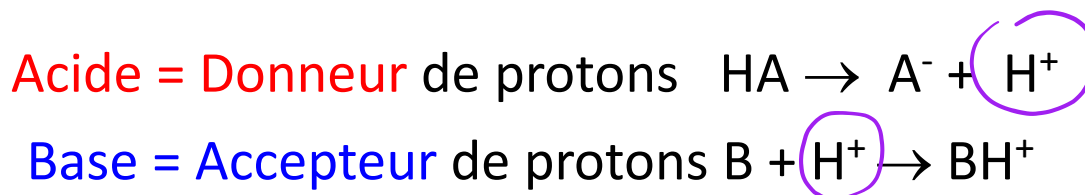
Les acides, les bases et l'équilibre acidobasique

Arianna Marchioro

Référence: Hill2: page 162 – 168, chap. 4.3, 4.4

Acides et bases de Brønsted-Lowry

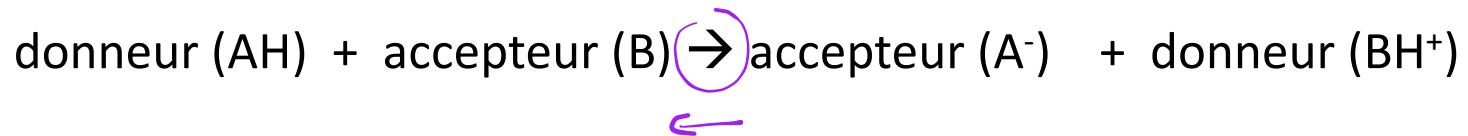
- Parmi les réactions chimiques, il y en a deux qui sont très importantes et correspondent à soit un échange de proton (H^+), soit un échange d'électron (e^-)
- Ce sont respectivement les réactions **d'acide/base**, et les réactions **d'oxydo/réduction** que l'on verra plus tard



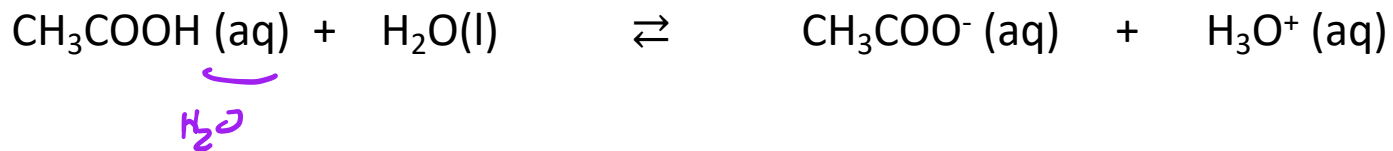
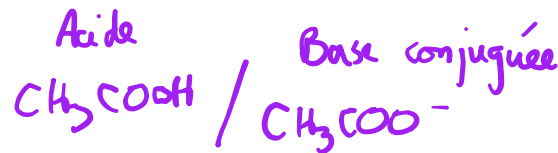
Valable aussi pour les solutions non-aqueuses

Acides et bases de Brønsted (-Lowry)

Une réaction acide/base est une réaction d'échange de protons entre deux couples donneur/accepteur:



Exemple (aqueux):

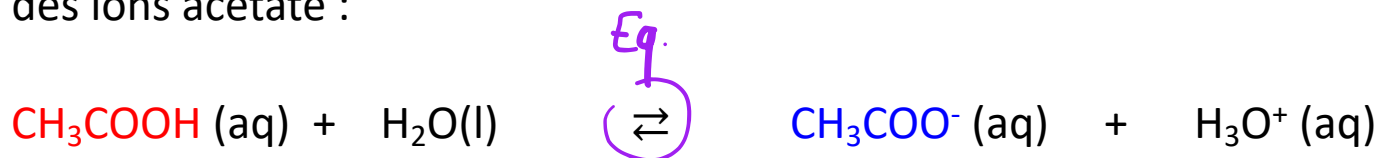


Exemple (non aqueux):



Acide et bases conjugués

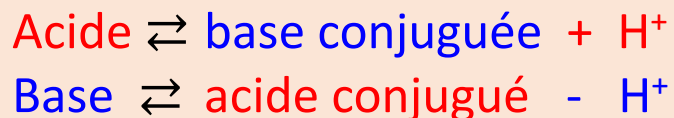
- Lorsqu'on dissout l'**acide acétique** CH_3COOH dans l'eau, on obtient des ions hydronium H_3O^+ et des ions acétate :



- Dans la réaction en retour, l'**ion acétate** peut capter un proton 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 de l'**ammoniac** NH_3 dans l'eau, on obtient des ions hydroxydes OH^- et des ions ammonium NH_4^+ :



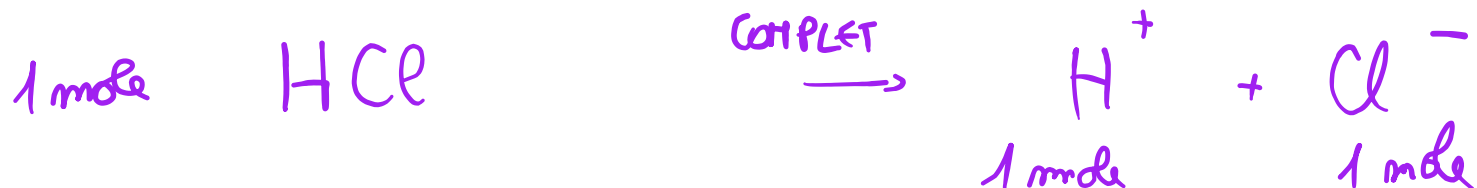
- Dans la réaction en retour, l'**ion ammonium** peut libérer un proton H^+ pour reformer l'ammoniac. L'ion ammonium est donc un **acide**. Comme l'ion ammonium forme l'ammoniac par libération d'un proton, on dit qu'il est l'acide conjugué de l'ammoniac.



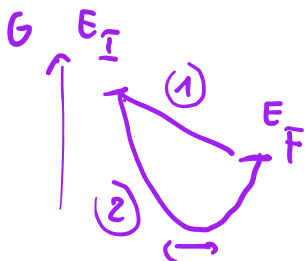
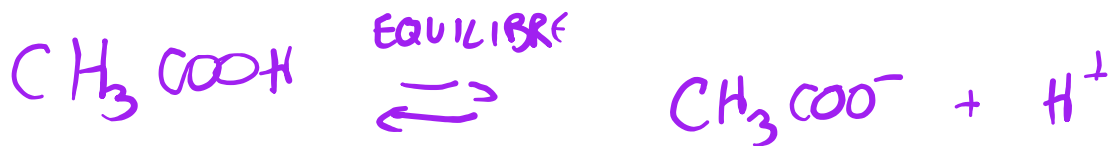
Acides et bases forts et faibles

- Un acide sera appelé **acide fort** lorsqu'il est entièrement ionisé dans l'eau. De même une base sera dite **base forte** si elle est pratiquement entièrement ionisée en solution aqueuse
- Un **acide faible** ou une **base faible** sont des composés dont toutes les molécules ne seront pas ionisées dans l'eau et qui y subsistent sous forme moléculaire non dissociée

HCl est un **acide fort**. Une solution aqueuse d'HCl contient Cl^- , H_3O^+ mais pratiquement pas de molécule de HCl non-dissociée:



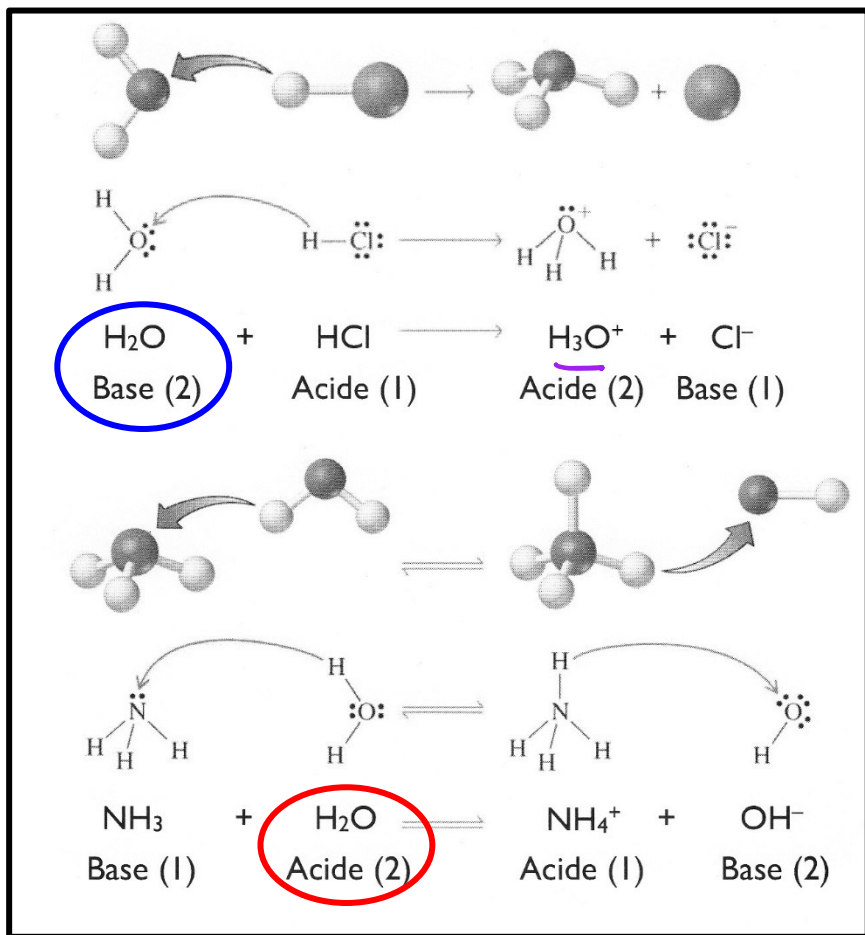
L'acide acétique est un **acide faible**. Sa solution aqueuse est constituée essentiellement de molécules CH_3COOH intactes et seulement d'une faible proportion de H_3O^+ et CH_3COO^- :



L'eau amphiprotique

H₂O peut à la fois agir **comme une base ou un acide de Brønsted**

H₂O est dite **amphiprotique** (ou ampholyte)



HCl est un acide fort: sa réaction avec l'eau (= hydrolyse) est complète.

H₂O agit **comme une base**.

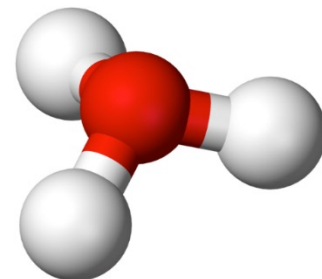
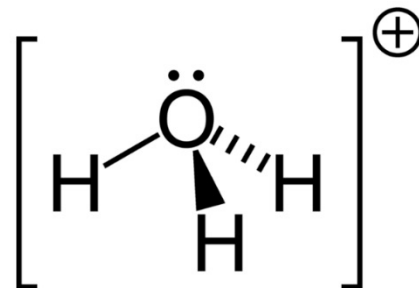
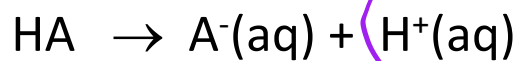
NH₃ est une base faible. Son ionisation est partielle et un équilibre s'établit avec les produits de l'hydrolyse.

H₂O agit **comme un acide** dans cet équilibre.

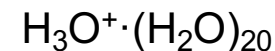
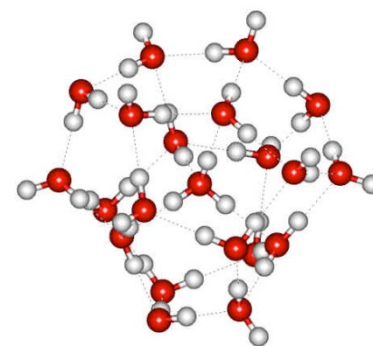
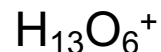
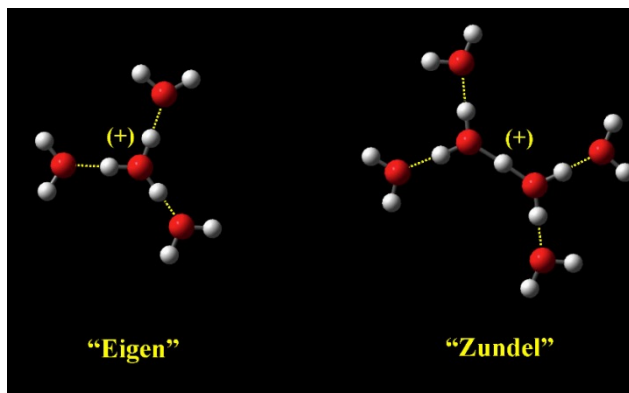
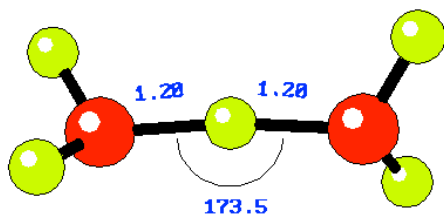
L'ion hydronium

Les chimistes utilisent $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de façon **interchangeable**:

Equivalent !

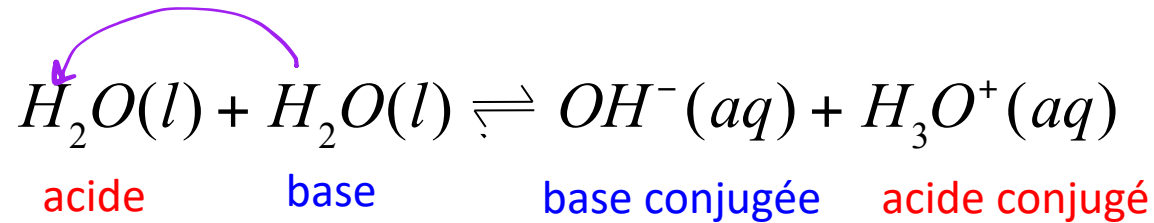


En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules H_2O par des ponts hydrogène, sous forme d'agrégats $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$



Autoprotolyse de l'eau

L'eau est **amphiprotique** (espèce amphotère) et peut agir comme un **acide** ou comme une **base**:



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Produit ionique de l'eau K_e à $T = 25^\circ \text{C}$: (activité de l'eau = 1; liquide pur)

$$K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

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

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

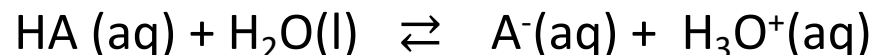
La concentration en ions H_3O^+ et OH^- est très basse dans l'eau pure!

→ faible conductivité de l'eau distillée

Constante 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:



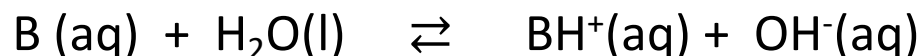
Pour une solution suffisamment diluée, l'activité de H_2O est égale à 1, donc :

Constante
d'acidité (HA/A^-)

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

$$pK_a = -\log K_a$$

Pour une **base B** en solution aqueuse:



Constante de
basicité (B/BH^+)

$$K_b = \frac{([BH^+] / 1\text{molL}^{-1}) \cdot ([OH^-] / 1\text{molL}^{-1})}{[B] 1\text{molL}^{-1}}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Constante d'acidité de quelque acides à 25°C

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

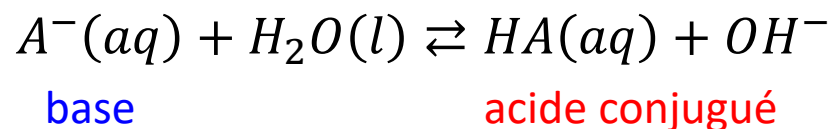
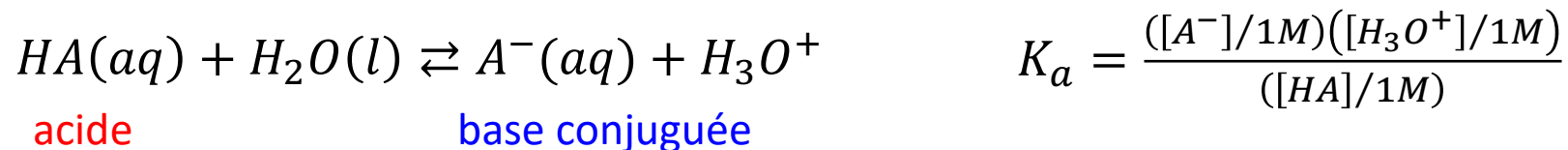
$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$



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

Relation entre K_a et K_b : couples acide – base conjugués

À tout acide fort correspond une base conjuguée faible et vice versa. Ce phénomène découle du déplacement de l'équilibre de protolyse vers la droite ou vers la gauche:



Pour un acide et sa base conjuguée à $T = 25^\circ \text{C}$, les constantes d'équilibre sont reliées au **produit ionique de l'eau** par l'expression:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{1M \cdot 1M} = K_e = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

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

La «bascule» conjuguée (1)



Acide fort	\longleftrightarrow	Base conjuguée très faible
Acide faible	\longleftrightarrow	Base conjuguée faible
Acide très faible	\longleftrightarrow	Base conjuguée forte

- K_a grand = **acide fort** = équilibre de dissociation d'acide dans l'eau est fortement déplacé dans la direction de la perte d'un proton, sa **déprotonation**, et la formation de sa base conjuguée **A⁻**.
- K_a petit = **acide faible** = équilibre est plus fortement déplacé dans le sens de la capture d'un ion H^+ par sa base conjuguée (la **protonation** de la base) et de la formation de l'acide **HA**.

La «bascule» conjuguée (2)



Base forte	\longleftrightarrow	Acide conjugué très faible
Base faible	\longleftrightarrow	Acide conjugué faible
Base très faible	\longleftrightarrow	Acide conjugué fort

- K_b grand = base forte: équilibre déplacé dans la direction de la protonation de la base A^- et la formation de son acide conjugué HA
- K_b petit = base faible: équilibre déplacé dans la direction de la déprotonation de l'acide conjugué HA et la formation de la base A^-

Force relative des paires acide – base conjuguées

Acides forts

Acides faibles

**Acides très faibles
(acidité négligeable)**

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

**Bases très faibles
Basicité négligeable**

Bases faibles

**Bases fortes
(KOH, NaOH)**

Expérience: acide fort \leftrightarrow acide faible

acide fort



0.6 M HCl(aq)
 $[H^+] = 0.6 \text{ M}$
dissociation $\alpha = 100 \%$
dissociation complète

acide faible



0.6 M CH₃COOH(aq)
 $[H^+] = 3.28 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $\alpha = 0.55 \%$
dissociation partielle

Les ions en tant qu'acides et bases

Seuls **les ions conjugués d'acide faibles et de bases faibles** s'hydrolysent de façon importante et peut changer le pH d'une solution.

1. Les sels **d'acides forts et de bases fortes** forment des solutions **neutres** ($\text{pH}=7$).

Les contre-ions ne contribuent ni à l'acidité ni à la basicité

2. Les sels **d'acides faibles et de bases fortes** forment des solutions **basiques** ($\text{pH} > 7$).

L'anion s'hydrolyse comme une base (base conjuguée d'acide faible)

Les contre-ions de bases fortes ne contribuent ni à l'acidité ni à la basicité

Les ions en tant qu'acides et bases

Seuls **les ions conjugués d'acide faibles et de bases faibles** s'hydrolysent de façon importante et peut changer le pH d'une solution.

3. Les sels **d'acides forts et des bases faibles** forment des solutions **acides** ($\text{pH} < 7$).

Le cation s'hydrolyse comme un acide

Les anions sont des bases conjuguées d'acides forts et ne s'hydrolysent pas

4. Les sels **d'acides faibles et de bases faibles** forment des solutions **acides, basiques ou neutre** dépendant des forces relatives des acides et des bases.

Les cations s'hydrolysent comme des acides et les anions, comme des bases.

L'échelle des pH

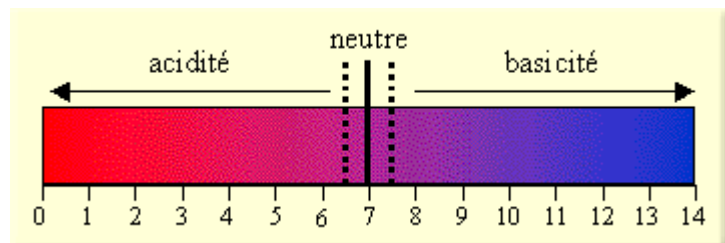
Indication de l'**acidité d'une solution**: molarité des ions H^+ , échelle logarithmique

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log (\gamma [H^+] / c^0)$$

Pour des concentrations faibles (coefficient d'activité $\gamma \approx 1$)

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

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

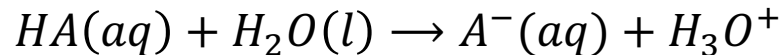
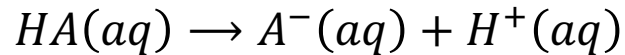
	$[H^+] (M)$	pH	pOH	$[OH^-] (M)$
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	1×10^{-14}
Gastric juice	1×10^{-1}	1.0	13.0	1×10^{-13}
Lemon juice	1×10^{-2}	2.0	12.0	1×10^{-12}
Cola, vinegar	1×10^{-3}	3.0	11.0	1×10^{-11}
Wine	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Tomatoes	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Banana	1×10^{-6}	6.0	8.0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

$$pOH = -\log([OH^-]/1M)$$

Pour une solution aqueuse, $pH + pOH = 14$

Calcul de 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: $[H^+] = [HA]_0 = c_a$



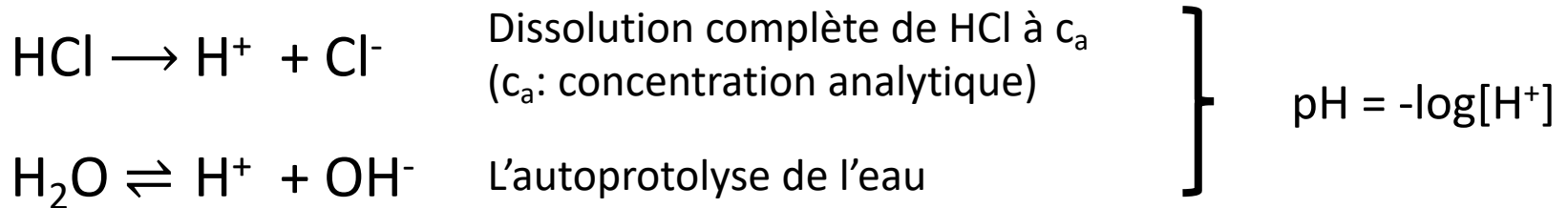
Dissociation complète ! $K_a = \frac{([A^-]/1M)([H_3O^+]/1M)}{([HA]/1M)} \gg 1$

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

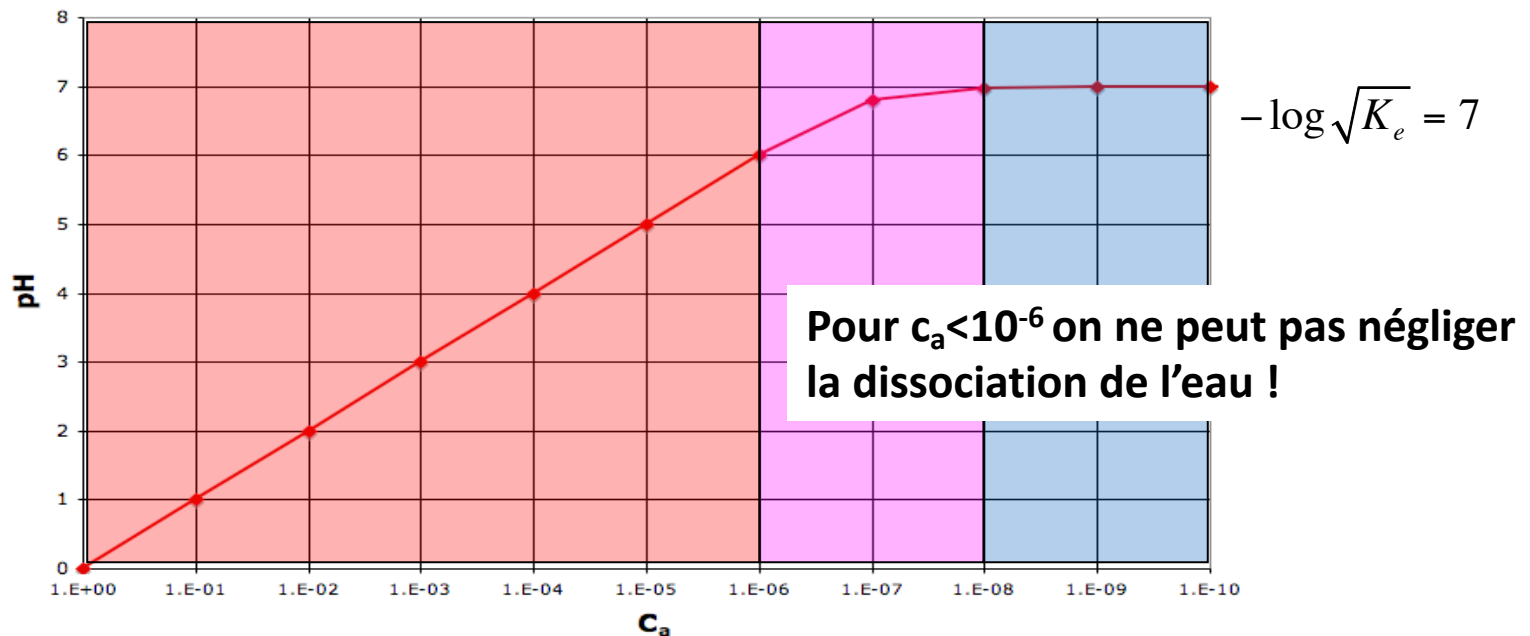
Exemples:

- Dans le cas où $[HA]_0 > 10^{-6} M$, les H^+ en solution proviennent essentiellement de la dissociation de HA, on peut donc négliger l'autodissociation de l'eau.
- **On ne peut pas négliger l'autodissociation de l'eau pour $[HA]_0 < 10^{-6} M$**

pH d'une solution aqueuse diluée d'un acide fort

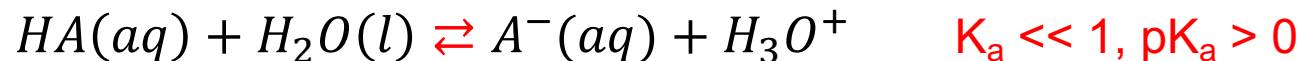


$$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [\text{H}^+] = c_a \qquad [\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2} \qquad c_a < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \approx 10^{-7}$$



Calcul de pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique $c_a =$ concentration initiale $[HA]_0$, il y a **dissociation partielle**:



Exemple du CH_3COOH : $pK_a = 4.75$

	HA	H_3O^+	A^-
Concentration initiale	c_a	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale			

Cas général à l'équilibre:

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

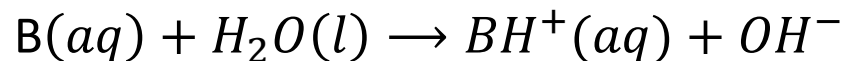
$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

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

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

Calcul de 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 ! $K_b = \frac{([B^+]/1M)([OH^-]/1M)}{([B]/1M)} \gg 1$

$$pOH = -\log([OH^-]/1M) = -\log([c_b]/1M)$$
$$pH = 14 - pOH$$

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 !

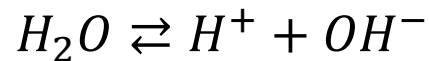
pOH d'une solution aqueuse diluée d'une base forte

Dissolution complète de la base



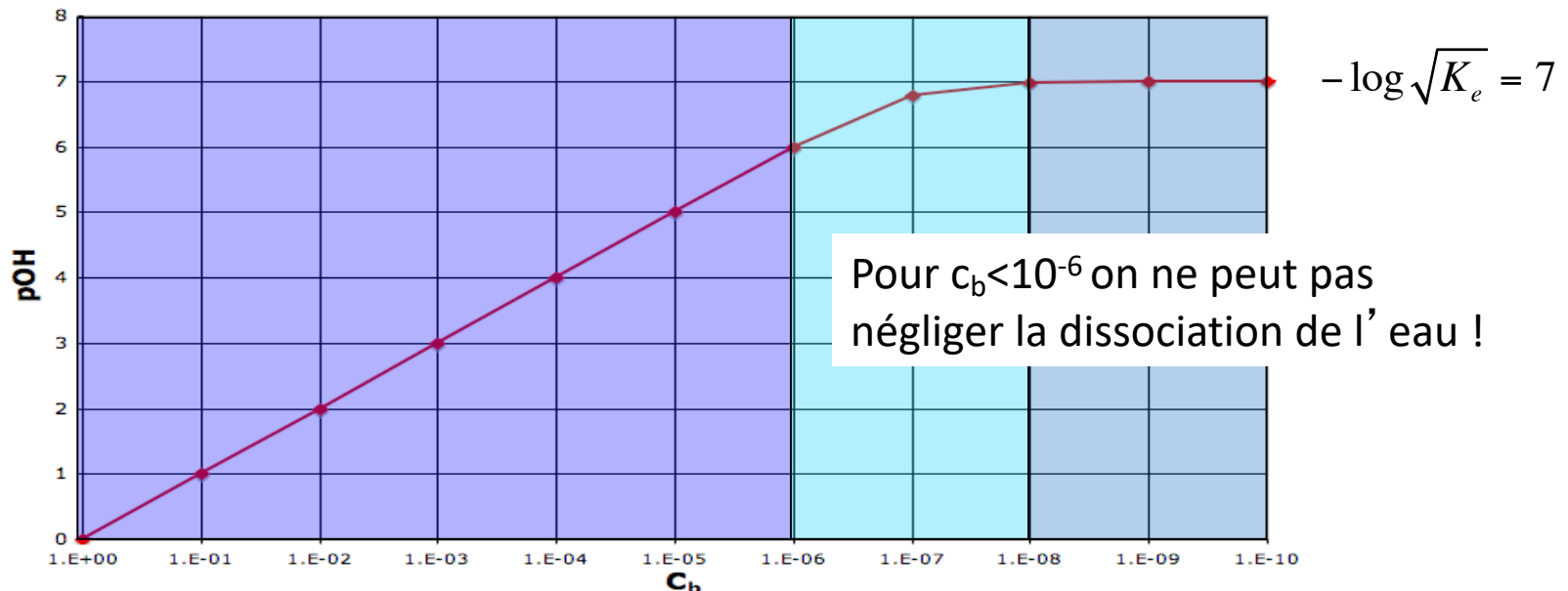
$$pOH = -\log([OH^-])$$

L'autoprotolyse de l'eau



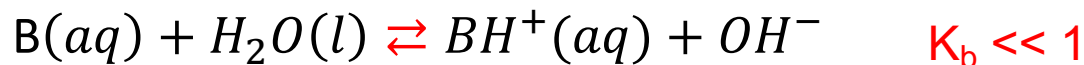
$$pH = 14 - pOH$$

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



Calcul de pH d'une solution d'une base faible

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale $[B]_0 = c_b$



Exemple: Solution de B à c_b

	B	BH ⁺	OH ⁻
Concentration initiale	c_b	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_b - x$	x	x

Cas général à l'équilibre:

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

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

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

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

avec $pK_a + pK_b = 14$

Résumé

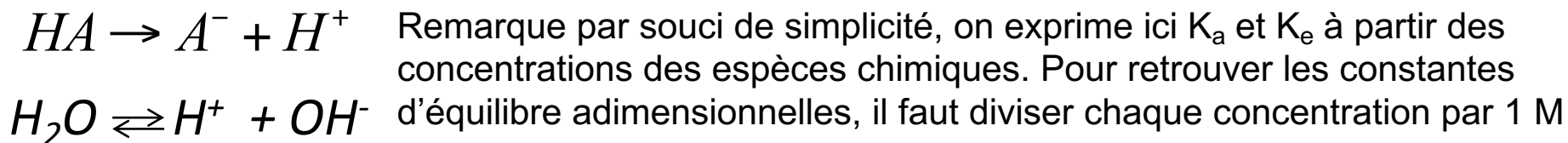
- Selon la définition de Brønsted-Lowry, un acide est un donneur de proton (ion hydrogène) et une base est un accepteur de proton. Deux substances liées par le transfert d'un proton forment une paire acide-base conjuguée ou base-acide conjugué.
- L'eau est amphiprotique. Dans l'eau, les concentrations des ions hydronium (H^+) et des ions hydroxyde (OH^-) sont toujours telles qu'elles vérifient la constante d'autoprotolyse. Cette constante K_e (produit ionique de l'eau) est une constante d'équilibre, le produit des concentrations des ions H^+ et OH^- est toujours égal à K_e . Il existe deux types d'échelles logarithmiques acide-base: le pH et le pOH. A 25°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 $[\text{H}^+]$ – qui peut être obtenue par la résolution d'un problème d'équilibre- 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.

À retenir du cours

- 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)

Annexe:

Traitement quantitatif des équilibres acide –base dans l'eau



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)

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

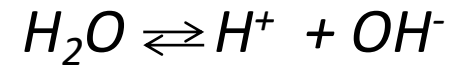
Annexe:

Traitement quantitatif des équilibres acide –base dans l'eau

Soit une solution diluée d'un **acide fort**: $K_a \gg 1$, dissociation complète, c_a

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)

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

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

4. Electroneutralité:
(conservation de charge)

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

D'après équation 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:

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

ou $[H^+]^2 - c_a [H^+] - K_e = 0$

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