

*CHIMIE PHYSIQUE – ITR1 - CHP1 (LAS)*

---

Chapitre 8

# Généralités sur les acides et les bases Partie 1/2

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

# Chapitre 8.

## Généralités sur les acides et les bases (en solution aqueuse)

### Partie 1/2

- I. Préambule : l'équilibre chimique
- II. Couple acide-base

Cadre de l'étude : nous limiterons notre étude aux solutions aqueuses

Toute espèce considérée autre que le solvant eau est dissoute et solvatée. Par simplification d'écriture, les espèces seront notées sans la précision (aq)

# I. Préambule : l'équilibre chimique

II.1) Réaction totale / réaction équilibrée

II.2) Loi d'action des masses

# I.1) Réaction totale / réaction équilibrée



Lors d'une réaction totale, le réactif limitant est totalement consommé.  
L'équation de la réaction s'écrit avec une simple flèche →



Un système chimique atteint **un état d'équilibre** lorsque, dans l'état final, l'ensemble des composés (ici A, B, C et D) sont présents. L'équation de réaction s'écrit alors avec une double flèche ( $\rightleftharpoons$  ou  $\rightleftarrows$ ) qui traduit le fait que 2 réactions, inverses l'une de l'autre, se produisent simultanément dans le système, et ceci à la même vitesse de manière à ce que, macroscopiquement, les quantités de matière et donc les concentrations en A, B, C et D soient constantes.

Une autre notation (celle avec un signe égal à la place de la flèche simple → ou de la double flèche  $\rightleftharpoons$ ) ne préjuge pas du caractère total ou équilibré d'une réaction chimique.

## I.2) La loi d'action des masses

Soit un équilibre chimique en solution aqueuse :       $A + B \rightleftharpoons C + D$

En solution aqueuse, les concentrations des espèces **à l'équilibre** vérifient la relation :

$$K^0 = \frac{[C]_\infty \times [D]_\infty}{[A]_\infty \times [B]_\infty}$$

[X] : concentration molaire de l'espèce dissoute, nécessairement exprimée en mol/L

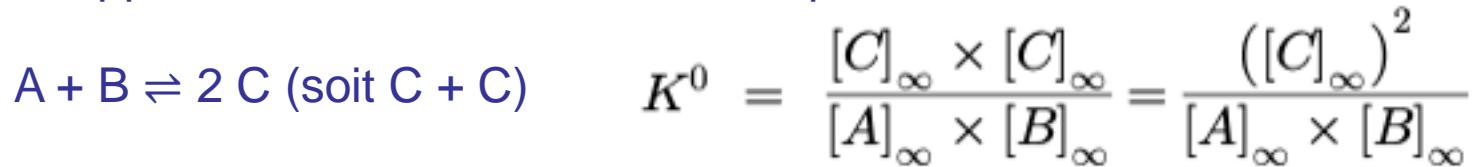
L'indice infini  $\infty$  stipule que les concentrations considérées sont bien celles de l'état d'équilibre. Cet indice est très souvent omis.

$K^0$  est une **constante** (à température donnée) appelée **constante d'équilibre** et caractéristique de l'équation de réaction associée.

Le quotient des produits des concentrations est appelé quotient de réaction à l'équilibre.

## I.2) Loi d'action des masses

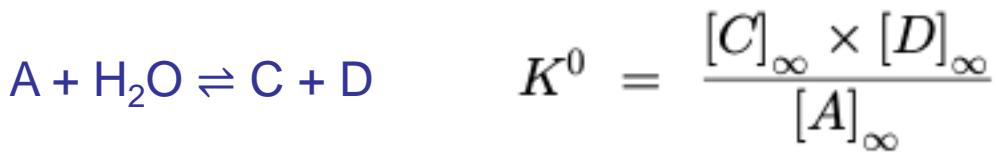
Si apparition d'un coefficient dans l'équation de réaction :



En solution aqueuse, l'eau, solvant, n'est pas définie via sa concentration mais via son activité

Activité de l'eau en solution aqueuse = 1

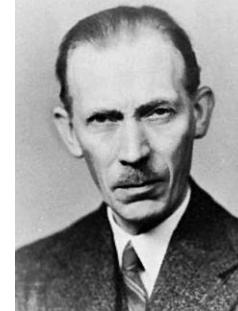
≈ l'eau intervenant dans les équations de réaction n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction à l'équilibre.



## II. Couple acide-base

Théorie de BRØNSTEDT-LOWRY (1923)

Bronstedt



Lowry

II.1) Définitions

II.2) Exemples

II.3) Transfert protonique en solution aqueuse

## II.1) Définitions

Un acide est une espèce susceptible de libérer un proton H<sup>+</sup>

Une base est une espèce susceptible de capter un proton H<sup>+</sup>

Acide = Base + H<sup>+</sup>

L'acide et la base sont dits **conjugués**. Ils forment un **couple acide-base noté A/B**



Couple acide-base AH / A<sup>-</sup>

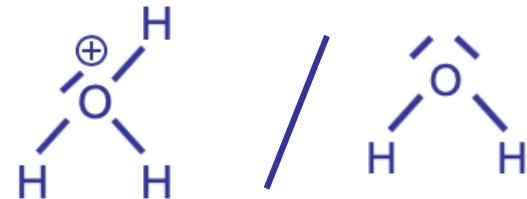


Couple acide-base BH<sup>+</sup> / B

## II.2) Exemples

Exemples :

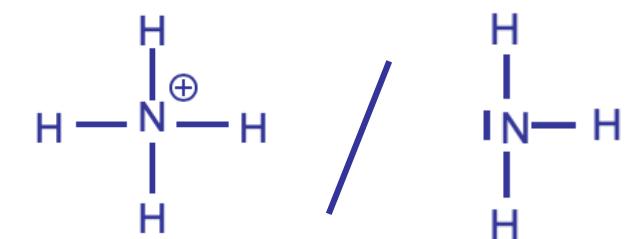
Ions hydronium / eau :  $\text{H}_3\text{O}^+$  /  $\text{H}_2\text{O}$



Eau / ion hydroxyde :  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{HO}^-$

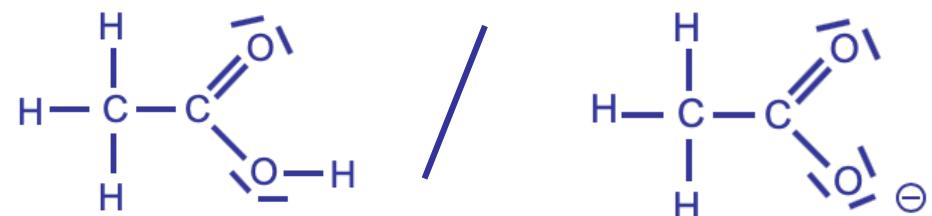


Ion ammonium / ammoniaque :  $\text{NH}_4^+$  /  $\text{NH}_3$



Acide éthanoïque (acétique) / ion éthanoate (acétate) :

$\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $\text{CH}_3\text{COO}^-$



## II.2) Exemples

Il existe des di-acides, tri-acides, etc. ainsi que des di-bases, tri-bases, etc.

Polyacide : espèce susceptible de libérer plusieurs protons ; polybase : espèce susceptible de capter plusieurs protons

Cas de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$



Définition: espèce amphotère



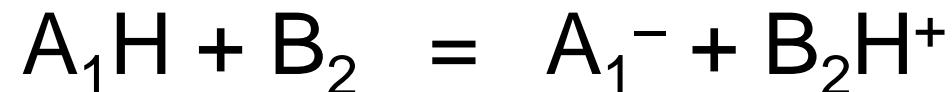
(autre vocabulaire : une espèce amphotère = un ampholyte)

Remarque : en toute rigueur,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  instable devrait être écrit  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$  ou  $\text{CO}_2$  (aq)

## II.3) Transfert protonique en solution aqueuse

Toute réaction acide-base dans la théorie de Brønstedt-Lowry est une réaction d'échange protonique entre un donneur de proton (forme acide d'un couple 1) et un accepteur de proton (forme basique d'un couple 2).

Le proton  $H^+$  n'est qu'échangé, il n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse.



En solution aqueuse, à défaut d'une base spécifique, l'eau joue le rôle de base.

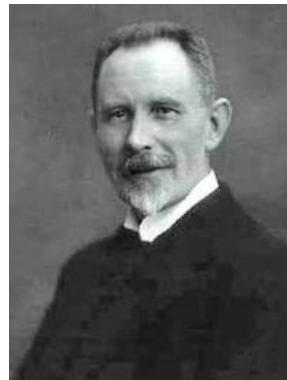


En solution aqueuse, à défaut d'acide spécifique, l'eau joue le rôle d'acide.



# III. Le potentiel hydrogène

1909  
Sørensen



III.1) Notion de cologarithme décimal

III.2) Autoprotolyse de l'eau

III.3) pH d'une solution aqueuse

## III.1) Notion de cologarithme décimal

Cologarithme décimal «  $pX$  » d'une grandeur «  $X$  »

$pX = \log (1/X)$  donc :

$$pX = -\log X$$

et

$$X = 10^{-pX}$$

## III.2) Autoprotolyse de l'eau

L'eau est une espèce amphotère:



Equilibre d'autoprotolyse de l'eau, caractérisé par sa constante d'équilibre  $K_0$  notée  $K_e$  et appelée produit ionique de l'eau (ou par  $\text{p}K_e = -\log(K_e)$ ).

Notation :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_\infty = h$  et  $[\text{HO}^-]_\infty = \omega$       et donc       $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_\infty \cdot [\text{HO}^-]_\infty = h \cdot \omega$

A 25°C :       $K_e = 10^{-14}$        $\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14$

$$\text{maths : } \log 10^n = n \times \log 10 = n$$

### III.3) pH d'une solution aqueuse

En solution aqueuse diluée,

$$\text{pH} = -\log h$$

$$h = 10^{-\text{pH}}$$

Rappel :  $K_e = [H_3O^+]_\infty \cdot [HO^-]_\infty = h \cdot \omega$

### III.3) pH d'une solution aqueuse

Rappel :

$$K_e = h \cdot \omega$$

$$K_e = 10^{-14} \text{ (25 }^\circ\text{C)}$$

Eau pure :

$$pH = -\log h$$

La réaction  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  est la seule possible

d'où  $h = \omega = (K_e)^{1/2}$

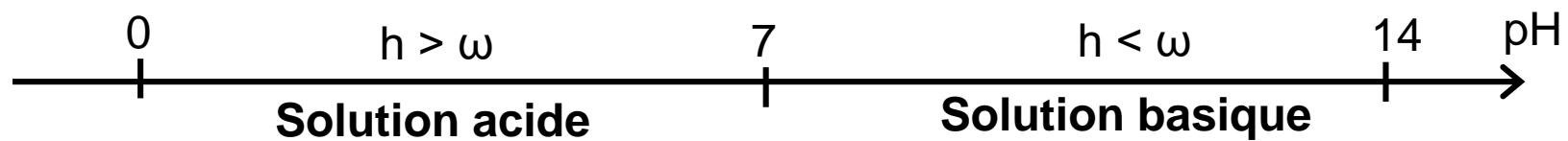
$$\text{maths : } \sqrt{x} = (x)^{1/2}$$

Eau pure à 25 °C :

$$h = \omega = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{maths : } (10^a)^b = 10^{a \times b}$$

$$pH = -\log h = 7$$



$K_e$  dépend de la température.

A 37 °C,  $pK_e = 13,6$  et une solution neutre a un pH de 6,8.

## IV. La constante d'acidité et le $pK_A$

IV.1) Constante d'acidité, constante de basicité

IV.2) Les couples de l'eau

IV.3) Force d'un acide et d'une base

## IV.1) Constante d'acidité, constante de basicité

### i) Constante d'acidité



réaction d'hydrolyse ou de dissociation de l'acide AH

$$K_A = \frac{[A^-]_\infty \cdot h}{[AH]_\infty}$$

$$\begin{aligned} pK_A &= -\log K_A \\ K_A &= 10^{-pK_A} \end{aligned}$$

### ii) Constante de basicité



réaction d'hydrolyse ou de protonation de la base A<sup>-</sup>

$$K_B = \frac{[AH]_\infty \cdot \omega}{[A^-]_\infty}$$

$$K_A \times K_B = h \cdot \omega = K_e$$

$$pK_B = -\log K_B \text{ et donc } pK_A + pK_B = pK_e$$

$$\text{En particulier à } 25^\circ \text{ C, } pK_B + pK_A = 14$$

$$\text{maths : } \log(a \times b) = \log a + \log b$$

## IV.2) Les couples de l'eau

Couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  :

Réaction de  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec l'eau :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$\text{d'où } pK_A (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$$

Couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  :

Réaction de  $\text{H}_2\text{O}$  avec l'eau :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = K_e$$

$$\text{d'où } pK_A (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

## IV.3) Force d'un acide et d'une base



Plus la force d'un acide AH est grande

- ↔ Plus sa dissociation en  $A^-$  est grande
- ↔ Plus la constante d'acidité  $K_A$  du couple est grande
- ↔ Plus le  $pK_A$  du couple est petit.

Un acide est d'autant plus fort que le  $pK_A$  du couple est faible.



Plus la force d'une base est grande

- ↔ Plus sa protonation est grande
- ↔ Plus la constante de basicité  $K_B$  du couple est grande
- ↔ Plus la constante **d'acidité**  $K_A$  du couple est petite
- ↔ Plus le  $pK_A$  du couple est grand.

Une base est d'autant plus forte que le  $pK_A$  du couple est élevé.

$$K_A = \frac{[A^-]_\infty \cdot h}{[AH]_\infty}$$

$$K_B = \frac{[AH]_\infty \cdot \omega}{[A^-]_\infty}$$

# L'essentiel (1/2)

La loi d'action des masses indique que la quotient de réaction d'équilibre de toute réaction équilibrée est égal à la valeur de la constante d'équilibre, « constante » caractéristique de l'équation de réaction qui ne dépend que de la température.

Dans la théorie de Bronstedt-Lowry, un acide est susceptible de libérer un proton, une base susceptible de capter un proton. Acide et base existent par couple noté A/B ( $\text{HA}/\text{A}^-$  ou  $\text{BH}^+/\text{B}$ )

Équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  associé à  $K_e = h \cdot \omega = 10^{-14}$  soit  $pK_e = 14$  à 25 °C

Le pH d'une solution aqueuse est défini par  $\text{pH} = -\log h$  ce qui équivaut à  $h = 10^{-\text{pH}}$

La neutralité acido-basique correspond à  $\text{pH} = 7$  à 25 °C

## L'essentiel (2/2)

En solution aqueuse, l'eau, solvant amphotère, joue le rôle de base vis à vis des acides à défaut d'une base spécifique et joue le rôle d'acide vis à vis des bases à défaut d'acide spécifique.

A l'équilibre de dissociation  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  est associée la constante d'équilibre dite constante d'acidité  $K_A$  (et un  $pK_A = -\log K_A$ ).

A l'équilibre de protonation  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^-$  est associée la constante d'équilibre dite constante de basicité  $K_B$  (et un  $pK_B = -\log K_B$ ).

On remarque que  $K_A \cdot K_B = h \cdot \omega = K_e$  soit  $pK_A + pK_B = 14$  à 25 °C

Puisque  $pK_A$  et  $pK_B$  ne diffèrent qu'à une constante près, la seule donnée de  $pK_A$  suffit pour caractériser un couple acide/base.

Un acide est d'autant plus fort que le  $pK_A$  du couple est faible.

Une base est d'autant plus forte que le  $pK_A$  du couple est élevé.

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_\infty \cdot h}{[\text{AH}]_\infty}$$

$$K_B = \frac{[\text{AH}]_\infty \cdot \omega}{[\text{A}^-]_\infty}$$

# Exercices

**Exercice 1.** Que peut-on déduire des valeurs de pH dans le sang ( $\text{pH}=7,36$ ) et dans le liquide céphalo-rachidien ( $\text{pH}=7,53$ ) ?

- A.  $h_{\text{sang}} > h_{\text{lcr}}$
- B.  $h_{\text{sang}} < h_{\text{lcr}}$
- C.  $\omega_{\text{sang}} > \omega_{\text{lcr}}$
- D.  $\omega_{\text{sang}} < \omega_{\text{lcr}}$

**Exercice 2.** Quelle(s) proposition est (sont) varie(s) ?

- A. Lorsque  $h$  augmente, le pH augmente
- B. Lorsque  $h$  augmente,  $\omega$  augmente
- C. Un acide est d'autant plus fort que le  $\text{p}K_A$  du couple est élevé
- D. Une base est d'autant plus forte que le  $\text{p}K_B$  du couple est élevé

**Exercice 3.**

Compléter le tableau suivant :

	Eau de mer	Jus de citron	Cola	Lait	Eau de Javel	Suc gastrique	Café	Sang	Eau pure à 25 °C
$h$ (mol/L)	$10^{-8,2}$		$10^{-2,5}$			$10^{-2}$	$10^{-5}$		
pH		2,4		6,5	11,5			7,4	

# Exercices (correction)

## Exercice 1.

$$h = 10^{-\text{pH}}$$

$$h \cdot \omega = \text{cste}$$

plus le pH est élevé et plus  $h$  est faible

plus  $h$  est faible et plus  $\omega$  est élevé

Ainsi comme  $\text{pH} (\text{lcr}) > \text{pH} (\text{sang})$ ,  $h (\text{lcr}) < h (\text{sang})$  (item A) et  $\omega (\text{hcr}) > \omega (\text{sang})$  (item D)

## Exercice 2. Aucune proposition n'est correcte.

Lorsque  $h$  augmente, le pH et  $\omega$  diminuent

Un acide est d'autant plus fort que le  $\text{pK}_A$  du couple est faible

Une base est d'autant plus forte que le  $\text{pK}_B$  (=  $\text{ctse} - \text{pK}_A$ ) est faible

## Exercice 3.

	Eau de mer	Jus de citron	Cola	Lait	Eau de Javel	Suc gastrique	Café	Sang	Eau pure à 25 °C
$h$ (mol/L)	$10^{-8,2}$	$10^{-2,4}$	$10^{-2,5}$	$10^{-6,5}$	$10^{-11,5}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$	$10^{-7,4}$	$10^{-7}$
pH	8,2	2,4	2,5	6,5	11,5	2	5	7,4	7

# Mentions légales

---

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.