

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 \rightarrow



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 \rightleftharpoons) 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 \rightarrow 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

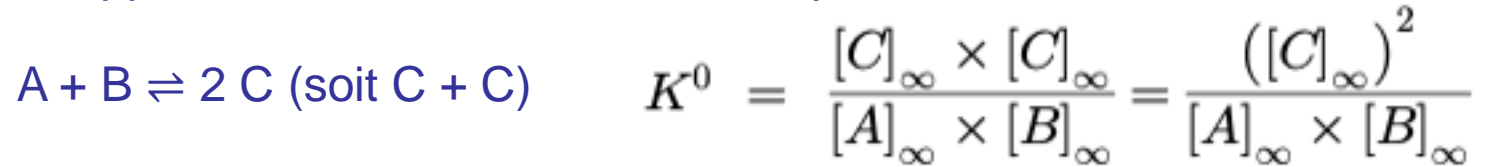
L'indice infini ∞ stipule que les concentration considérées sont bien celles de l'état d'équilibre. Cet indice est très souvent omis.

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

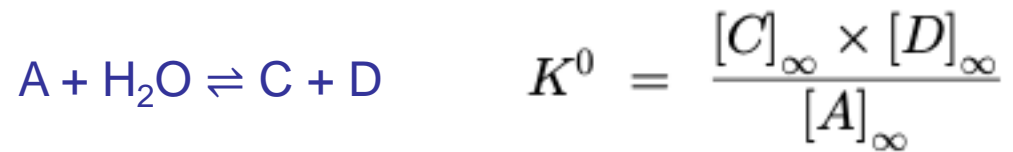
Si apparition d'un coefficient dans l'équation de réaction :



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^+

Une base est une espèce susceptible de capter un proton H^+



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



Couple acide-base AH / A^-

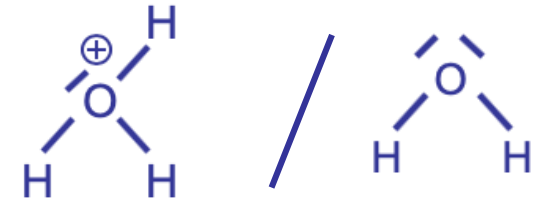


Couple acide-base BH^+ / B

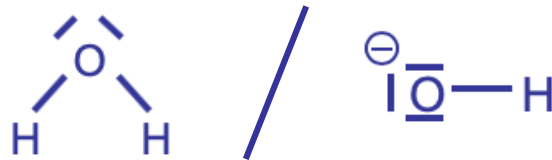
II.2) Exemples

Exemples :

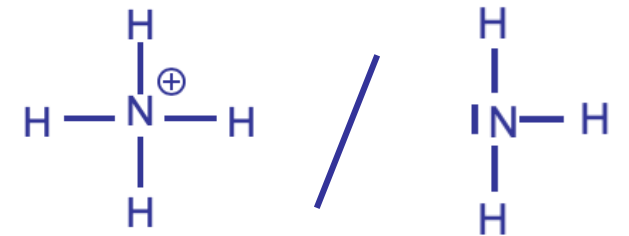
Ions hydronium / eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$



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

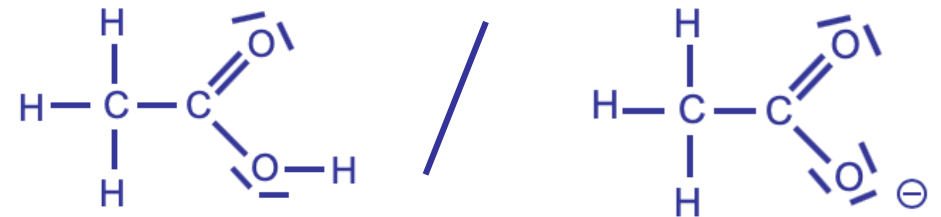


Ion ammonium / ammoniacque : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$



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 H_2CO_3

$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ couple acide carbonique / ion hydrogénocarbonate $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$

$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ couple ion hydrogénocarbonate / ion carbonate $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ H_2CO_3 est un di-acide, CO_3^{2-} est une di-base

Définition: espèce amphotère

$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
est une espèce est dite **amphotère**

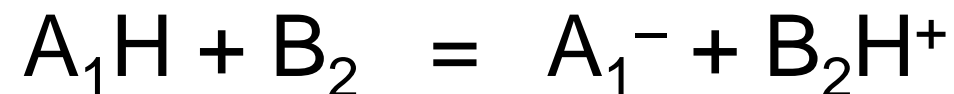
(autre vocabulaire : une espèce amphotère = un ampholyte)

Remarque : en toute rigueur, H_2CO_3 instable devrait être écrit (CO_2 , H_2O) ou 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 :

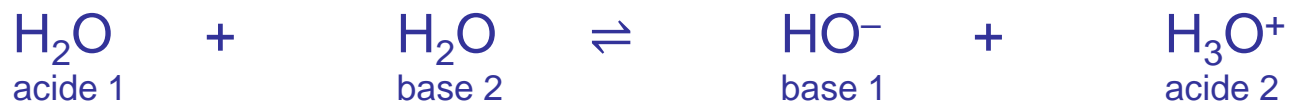
$$pX = - \log X$$

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

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 :

$$K_e = h \cdot \omega$$

$$K_e = 10^{-14} \text{ (25 °C)}$$

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

Eau pure :

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 $h = \omega = (K_e)^{1/2}$

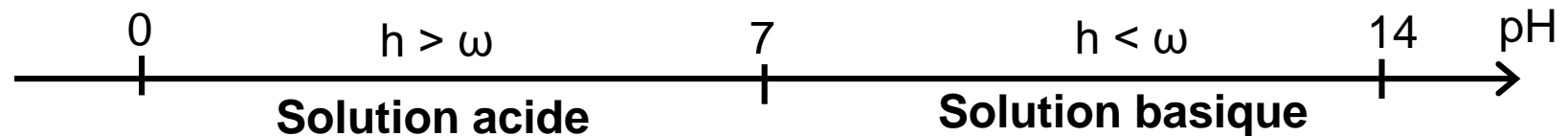
$$\text{maths : } \sqrt{x} = (x)^{1/2}$$

Eau pure à 25 °C :

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

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

$$\text{pH} = -\log h = 7$$



K_e dépend de la température.

A 37 °C, $\text{p}K_e = 13,6$ 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

Couple AH / A⁻ : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

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

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

$$\text{p}K_A = -\log K_A$$

$$K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

ii) Constante de basicité

Couple AH / A⁻ : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^-$

réaction d'hydrolyse ou de protonation de la base A⁻

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

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

$$\text{p}K_B = -\log K_B \text{ et donc } \text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e$$

$$\text{En particulier à } 25^\circ \text{ C, } \text{p}K_B + \text{p}K_A = 14$$

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

IV.2) Les couples de l'eau

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

Réaction de H_3O^+ avec l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

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

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

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

Réaction de H_2O avec l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

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

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

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 $\text{p}K_A$ du couple est petit.

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

Un acide est d'autant plus fort que le $\text{p}K_A$ 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 $\text{p}K_A$ du couple est grand.

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

Une base est d'autant plus forte que le $\text{p}K_A$ du couple est élevé.

L'essentiel (1/2)

La loi d'action des masses indique que le 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 (HA/A^- ou BH^+/B)

Équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ associé à $K_e = h.\omega = 10^{-14}$ soit $\text{p}K_e = 14$ 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 $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ est associée la constante d'équilibre dite constante d'acidité K_A (et un $pK_A = -\log K_A$).

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

A l'équilibre de protonation $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$ est associée la constante d'équilibre dite constante de basicité K_B (et un $pK_B = -\log K_B$).

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

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.

Exercices

Exercice 1. Que peut-on déduire des valeurs de pH dans le sang (pH=7,36) et dans le liquide céphalo-rachidien (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, ω augmente
- C. Un acide est d'autant plus fort que le pK_A du couple est élevé
- D. Une base est d'autant plus forte que le pK_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.

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

plus le pH est élevé et plus h est faible

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

plus h est faible et plus ω est élevé

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

Exercice 2. Aucune proposition n'est correcte.

Lorsque h augmente, le pH et ω diminuent

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 donc que le $\text{pK}_B (= \text{cte} - \text{pK}_A)$ 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.