

# LES ACIDES ET LES BASES

## I) Les acides et les bases

### A) Selon Brønsted

- Acide de Brønsted: espèce chimique susceptible de **libérer** un (ou des) proton  $H^+$

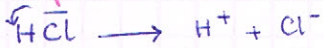


- Base de Brønsted: espèce chimique susceptible de **capturer** des protons  $H^+$

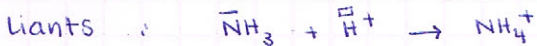


### B) Selon Lewis

- Acide de Lewis: espèce chimique susceptible de **capturer** des doublets électroniques



- Base de Lewis: espèce chimique susceptible de **libérer** des doublets électroniques non liants



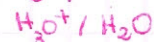
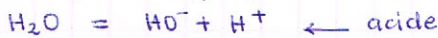
### C) Les couples acido-basiques



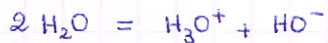
↑ acide                      ↑ base conjuguée

Couple:  $AH / A^-$

D) Ampholyte: espèce pouvant jouer le rôle d'acide ou de base en fonction des espèces avec lesquelles il réagit. L'eau  $H_2O$  est un bon exemple d'ampholyte.



- réaction d'autoprotolyse de l'eau



Cette réaction est caractérisée par le **produit ionique de l'eau**:  $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

### E) Equilibres acido-basiques

- Les acides / bases, fortes / faibles

\* Les acides forts et les bases fortes se dissocient totalement dans l'eau: réact° totale

Exemples d'acides forts:  $HCl, H_2SO_4, HNO_3, HI, HBr, HClO_4, HClO_3, HMnO_4, H_2MnO_4$ .

base fortes:  $NaOH, K_2O, KOH, Ba(OH)_2, NH_2^-$

\* Les acides et les bases faibles: La réaction n'est pas totale.

Exemples d'acides faibles:  $RCOOH, HF, HCN$ .

Exemples de bases faibles:  $RCOO^-$

- La constante d'acidité  $K_a$ :

La dissociation de l'acide faible  $AH$  dans l'eau met en jeu les couples  $AH/A^-$  et  $H_3O^+/H_2O$

et a pour équation:  $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

La constante de cet équilibre acido-basique est la **constante d'acidité**  $K_a$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Le  $pK_a = -\log K_a$  caractérise un couple.

\* Un acide est plus fort lorsqu'il cède plus facilement un proton, c-à-d lorsque  $K_a \uparrow$  ou  $pK_a \downarrow$

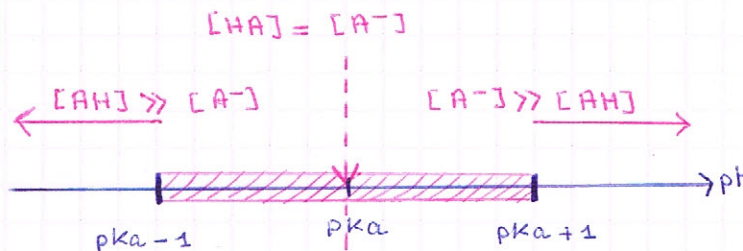
\* Une base est plus forte lorsqu'elle capte plus facilement un proton, c-à-d lorsque  $K_a \uparrow$  ou  $pK_a \uparrow$

- Variation de la force d'acidité:

Dans une période,  $EN \uparrow$  la mobilité du  $H \rightarrow$  l'acidité  $\uparrow$

Dans une colonne,  $EI \rightarrow EN \rightarrow$  mobilité du  $H \rightarrow$  acidité  $\downarrow$

- Domaines de prédominance:



[HA] et [A<sup>-</sup>] du même ordre de grandeur (coexistence des 2 espèces)

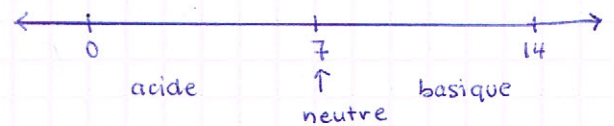
$\rightarrow$  solution tampon

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

## II) Le potentiel hydrogène (pH)

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

- Échelle de pH dans une solution aqueuse, dans l'eau pure  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$  d'où  $pH(\text{eau}) = 7$



- détermination du pH d'une solution

a. pH et pOH:

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[HO^-]}$$

$$pH = 14 + \log [HO^-] = 14 - pOH$$

$$pH + pOH = 14$$

b. pH d'une solution d'acide fort:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_A$$

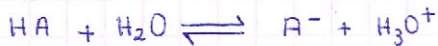
$$pH = -\log C_A$$

c. pH d'une solution de base forte :

$$pH = -\log [H_3O^+] = 14 - pOH$$

$$pH = 14 + \log C_B$$

d. pH d'une solution d'acide faible :



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Conservation de masse :  $[HA]_f = [HA]_i - [HA]_{\text{négligé}} \xrightarrow{\text{dis}}$   
 $[HA]_f = [HA]_i = C_A$

Neutralité électrique :

$$[A^-] = [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_a C_A}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log (K_a C_A)$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A)$$

e. pH d'une solution de base faible :



$$K_b = \frac{[B^+][HO^-]}{[BOH]}$$

Conservation de masse :  $[BOH]_f = [BOH]_i - [BOH]_{\text{négligé}} \xrightarrow{\text{diss}}$   
 $[BOH]_f = [BOH]_i = C_B$

Neutralité électrique :

$$[B^+] = [HO^-]$$

$$K_b = \frac{[HO^-]^2}{C_B}$$

$$[HO^-] = \sqrt{K_b C_B}$$

$$pH = 14 + \log [HO^-] = 14 + \log \sqrt{K_b C_B}$$

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log C_B$$

$$= 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C_B$$

$$K_a K_b = K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_a + pK_b = 14$$

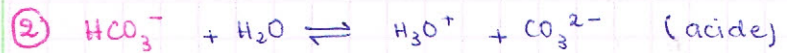
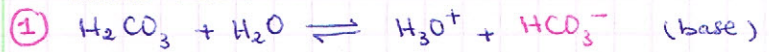
$$pK_b = 14 - pK_a$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (14 - pK_a) + \frac{1}{2} \log C_B$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_B)$$

f. pH d'une solution ampholyte :

Exemple : Solution aqueuse de  $NaHCO_3$   
 $NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+$  (négligeable) +  $HCO_3^-$  (ampholyte)  
 L'anion  $HCO_3^-$  intervient dans deux équilibres de dissociation : une fois comme acide et une fois comme base.



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

après équilibre :  $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$

$$\text{par suite : } K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \Rightarrow pH = -\log \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

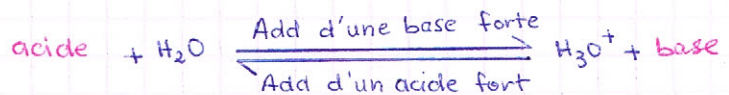
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

g. pH d'une solution tampon :

- Déf. : une solution tampon est une solution qui résiste aux variations du pH, maintient approximativement le même pH malgré l'addition de l'acide et la base et malgré la dilution.

- Composition :  
 • acide faible HA et son anion  $A^-$  (base conjuguée)  
 • base faible B et son cation  $BH^+$  (acide conjugué)

dans des concentrations voisines  $[HA] \approx [A^-]$   
 ou égales  $[HA] = [A^-] \rightarrow$  efficacité maximale



$$K_a = \frac{[H_3O^+][\text{base}]}{[\text{acide}]} \Rightarrow H_3O^+ = K_a \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

• si  $[HA] \approx [A^-]$   $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$

• si  $[HA] = [A^-]$   $pH = pK_a \rightarrow$  efficacité maximale

- Réalisation :

• acide faible HA + sel NaA (base faible  $A^-$ )

• acide faible HA + base forte ( $H_3O^+$ ) car  $H_3O^+$  consomme  $AH \rightarrow A^-$

• base faible  $A^-$  + acide fort ( $H_3O^+$ ) car  $H_3O^+$  consomme  $A^- \rightarrow AH$

• base faible BOH + sel BCl ( $B^+$  acide faible)

Résumé sur le calcul du pH :

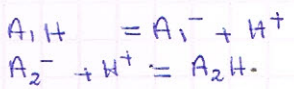
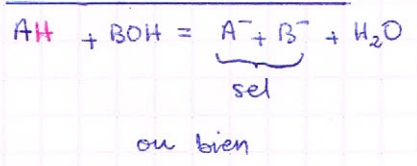
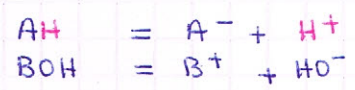
Solution	Formule
A. fort	$pH = -\log [H_3O^+] = -\log CA$
B. forte	$pH = 14 + \log [base]$
A. faible	$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log [acide])$
B. faible	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pKa + \log C_B)$
Ampholyte	$pH = \frac{1}{2} (pKa_1 + pKa_2)$
tampon	$pH = pKa + \log \frac{[base]}{[acide]}$
deux acide forts	$pH = -\log (C_A + C_{A'})$
a. fort $C_1$ et b. faible	$pH \approx -\log C_1$
2 acides faibles	$pH = -\frac{1}{2} \log (C_1 K_{a1} + C_2 K_{a2})$
2 bases fortes	$pH = 14 + \log (C_1 + C_2)$
base forte $C_1$ et base faible	$pH = 14 + \log C_1$
polyacide $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$	$pH = \frac{1}{2} (pKa_1 - \log C)$

Remarque :

base forte ou acide fort : pH imposé par le fort

h. Réaction acido-basique :

- Déf. : échange d'un ou plusieurs protons  $H^+$  entre deux couples acido-basiques.



Echange de proton  $H^+$ , prévision du sens

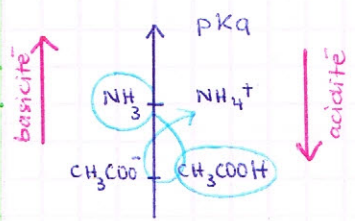
L'acide le plus fort  $\xrightarrow{H^+}$  la base la + forte

mélange équimolaire  $K = \frac{[A_2H][A_1^-]}{[A_1H][A_2^-]}$

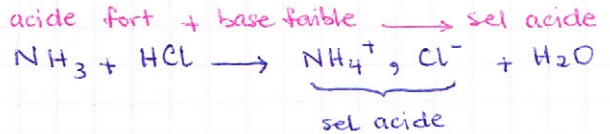
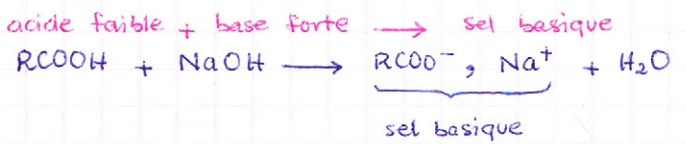
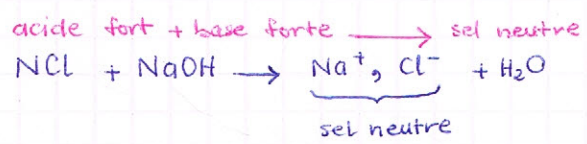
$$K = \frac{[A_2H]}{[A_2^-][H_3O^+]} \cdot \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$K = 10^{(pKa_2 - pKa_1)}$

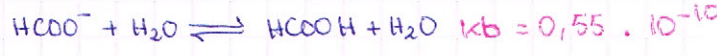
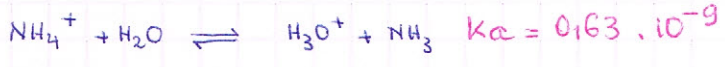
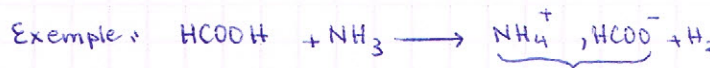
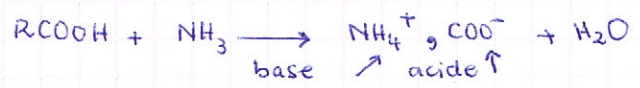
- $K > 1 \Rightarrow$  globalement  $A_1H \xrightarrow{H^+} A_2^-$
- $K < 1 \Rightarrow$  globalement  $A_2H \xrightarrow{H^+} A_1^-$



- Caractère du sel :



acide faible + base faible  $\rightarrow$  le caractère du sel est fonction de la force de l'acide et la base qui le compose



le caractère du sel est acide

- $K_a > K_b \rightarrow$  acide
- $K_a = K_b \rightarrow$  neutre
- $K_a < K_b \rightarrow$  basique

mélanges acido-basiques :

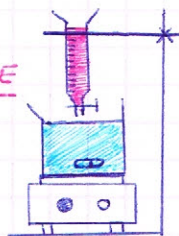
acide fort + base forte	acide fort + base faible	acide faible + base forte	acide faible + base faible
$C_A V_A < C_B V_B$ milieu acide fort pH imposé par la base $pH = 14 + \log [HO^-]$	$C_A V_A < C_B V_B$ solution tampon $pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$	$C_A V_A < C_B V_B$ milieu basique fort mélange de 2 bases forte et faible pH imposé par la base forte $pH = 14 + \log [HO^-]$	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$ - indépendant de C - proche de 7
$C_A V_A = C_B V_B$ neutralisation milieu neutre $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ $pH = 7$	$C_A V_A = C_B V_B$ neutralisation sel acide (C'a) $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C')$	$C_A V_A = C_B V_B$ neutralisation sel basique (C'b) $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C'b)$	
$C_A V_A > C_B V_B$ milieu acide fort pH imposé par l'acide $pH = -\log [H_3O^+]$	$C_A V_A > C_B V_B$ milieu acide fort mélange de deux acides fort et faible $pH = -\log [H_3O^+]$	$C_A V_A > C_B V_B$ Solution tampon $pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$	

Dosage acido-basique :

- But : déterminer une n ou C inconnue
- Déf : fait intervenir une réaction acido-basique totale entre le titré et le titrant.
- Equivalence : lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stoechiométriques
- Montage :

ACIDE FORT PAR BASE FORTE

Exemple :  $HCl + NaOH$   
 $C_A \quad C_B$   
 ?



- Réaction :  $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$
- Allure de la courbe de pH :  
 pH acide fort , pH  $\nearrow$  lentement puis rapidement  
 PE ,  $\nearrow$  lentement
- Au point d'équivalence : P.E.  $C_A V_A = C_B V_{B,E}$   
 $pH = 7$

ACIDE FAIBLE PAR BASE FORTE

- Exemple :  $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
- Allure :  
 pH acide faible , pH  $\nearrow$  lentement (format° de la base conjuguée) , domaine tampon ,  
 $\nearrow$  rapidement , PE , pH  $\nearrow$  lentement
- Au point de la demi-équivalence : D.E  
 $pH = pK_a$   
 Courbe incurvée pour  $V_{B,DE}$

- Au point d'équivalence : P.E.  
 $C_A V_A = C_B V_{B,E}$   
 $pH > 7$  Car  $CH_3COONa$  est basique

BASE FAIBLE PAR ACIDE FORT

- Exemple :  $NH_3 + HCl$   
 $C_B \quad C_A$   
 ?
- Réaction :  $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$
- Allure :  
 pH  $\searrow$  lentement (domaine tampon) puis rapidement (saut du pH) , P.E , puis  $\searrow$  lentement
- A La Demi-équivalence : D.E:  
 $pH = pK_a$  ,  $V_{B,DE}$  , courbe incurvée.