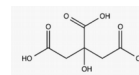


## Chapitre 12 : Acides et Bases

### I Acides et Bases dans la théorie de Bronsted

#### 1) Rappel: les acides

Citer quelques acides: **chlorure d'hydrogène (HCl)**, **acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)**, **acide citrique**



Si on regarde bien leur formule, on observe que toutes ces molécules ont un élément H prêt à être libéré car faiblement lié à un autre atome.

**Un acide est une espèce chimique susceptible de fournir un proton H<sup>+</sup> (ion hydrogène)  
L'espèce engendrée lors de l'opération est une base . Donc:**



Exemples:

CH <sub>3</sub> COOH	=	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>
acide éthanoïque(acide)		ion éthanoate(base)		ion hydrogène (ou proton)
HCl	=	H <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
chlorure d'hydrogène(acide fort)		proton		ion chlorure(base très faible)

#### 2) Rappel: les bases

Citer quelques bases: ion éthanoate CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ion hydroxyde HO<sup>-</sup>, ammoniac NH<sub>3</sub>

**Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton H<sup>+</sup>  
L'espèce engendrée est un acide et on écrit:**



Exemples:

NH <sub>3</sub>	+	H <sup>+</sup>	=	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
ammoniac(base)		proton		ion ammonium(acide)
HO <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	=	H <sub>2</sub> O
ion hydroxyde(base)		proton		eau(acide)

#### 3) Couple et demi-équation acido-basique

L'acide et la base associée par une **demi-équation du type acide = base + H<sup>+</sup>** sont dits « conjugués » (théorie de Bronsted). On représente un couple acide-base ainsi :

acide/base

si l'un est présent en solution, l'autre est forcément présent ( dans des proportions dépendant des conditions : pH, température)

Exemples: Ecrire les couples précédents: **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>** , **H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup>** , **CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**

### II pH d'une solution

#### 1) Définition

Le pH est une valeur qui mesure la + ou – grande acidité ou basicité d'une solution.

Le pH d'une solution est défini par rapport à la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ion oxonium)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

**[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] en mol.L<sup>-1</sup>, pH sans unité**

Cette définition est valable pour toute solution.

Si l'on veut calculer la concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, on utilise la fonction inverse du log:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Tableau de quelques valeurs à compléter:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$=10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-4.5} = 3,2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$10^{-11}$	$10^{-14}$
pH	1	$= -\log 10^{-3} = 3$	4,5	7	$= -\log 4,5 \cdot 10^{-9} = 8,3$	11	14

**Conclusion:** Plus le pH est petit, plus  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est grande.  
Plus le pH est grand, plus  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est petite.

## 2) Mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

### 1ère méthode de mesure du pH: Le papier pH

Verser environ 50 mL d'acide chlorhydrique dans un bécher.  
Déchirer un bout de 1 cm de papier pH et déposer avec un agitateur en verre une goutte d'acide sur le bout de papier pH placé dans une coupelle. Observer la teinte prise, comparer avec l'échelle de teintes et lire la valeur du pH.



pH	2	3	2	2	1	2	2	2
groupe	1	2	3	4	5	6	7	8

Valeur moyenne: pH = 2

**Remarque:** La mesure avec le papier pH est rapide mais peu précise (+ ou - 1 unité) donc  $1 < \text{pH} < 3$

### 2ème méthode de mesure du pH: Le pH-mètre

Avant de faire une mesure avec un pH-mètre, il faut l'étalonner C'est à dire qu'il faut qu'il enregistre 2 valeurs de pH connus (voir notice).



#### Mesure:

Plonger la sonde dans la solution d'acide chlorhydrique.  
Relever la valeur du pH.

#### Résultats

pH	2,3	1,8	1,5	2,4	2,1	2,3	1,7	1,9
groupe	1	2	3	4	5	6	7	8

Valeur moyenne: pH = 2

**Remarque:** La mesure avec le pH-mètre est plus précise qu'au papier pH (+ou- 0,1 à 0,2 unité) donc  $1,8 < \text{pH} < 2,2$

#### Conclusion:

**Une solution d'acide chlorhydrique de  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH = 2**

## 3) Mesure du pH d'une solution d'acide éthanique de $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Procéder de la même façon que précédemment. Inutile d'étalonner à nouveau.

#### Papier pH :

pH	3	5	4	4	2	3	4	4
groupe	1	2	3	4	5	6	7	8

Moyenne = 3,6

#### PH-mètre:

pH	3,4	3,9	2,9	3,2	3,8	3,1	3,1	3,6
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
--------	---	---	---	---	---	---	---	---

Moyenne = 3,4

### Une solution d'acide éthanoïque de $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 3,4$

#### 4) Interprétation des résultats précédents : acide fort, acide faible

##### **Solution d'acide chlorhydrique:**

On la prépare par dissolution du gaz  $\text{HCl}_{(g)}$  dans l'eau.

Ecrire l'équation de cette dissolution:  $\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Quand on dit qu'une solution d'acide chlorhydrique a une  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , cela signifie qu'on a dissout  $10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{HCl}_{(g)}$  dans 1 litre d'eau. La quantité initiale de  $\text{HCl}$  est donc  $10^{-2} \text{ mol}$ .

**Si la réaction est totale** et avec un excès d'eau, il devrait se former  $10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans 1 litre.

Or nous avons mesuré un  $\text{pH}$  de 2 donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour 1 litre, on a bien  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2} \text{ mol}$

**Conclusion: La réaction entre  $\text{HCl}$  gazeux et l'eau est totale . Toutes les molécules  $\text{HCl}$  sont consommées lors de leur réaction avec l' eau.  $\text{HCl}$  réagit complètement avec l'eau, c'est donc un acide fort . Le  $\text{pH}$  d'un acide fort en solution est :  $\text{pH} = -\log c$ .**

##### **Solution d'acide éthanoïque:**

On la prépare par dissolution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$  dans l'eau.

Ecrire l'équation de cette dissolution:  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Quand une solution d'acide éthanoïque a une concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  cela signifie qu'on a dissout  $10^{-2} \text{ mol}$  d'acide éthanoïque pur dans 1 litre d'eau. La quantité initiale de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est  $10^{-2} \text{ mol}$ .

**Si la réaction précédente est totale**, il devrait se former  $10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et on devrait avoir un  $\text{pH}$  de 2 .

Or on trouve un  $\text{pH} = 3,4$  . Ce qui signifie qu'il y a dans cette solution  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 0,0004 \text{ mol/L}$ . Soit pour 1 litre  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,0004 \text{ mol}$  ce qui est inférieur à  $10^{-2} \text{ mol}$

##### **Conclusion:**

**La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale. On dit qu'elle est limitée. Cela signifie que toutes les molécules de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  n'ont pas été consommées.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  réagit partiellement avec l'eau, c'est donc un acide faible. Le  $\text{pH}$  d'un acide faible en solution est tel que  $\text{pH} > -\log c$**

### III Pourquoi une réaction chimique est-elle limitée?

1) Car la réaction acide + eau = base +  $\text{H}_3\text{O}^+$  a lieu dans les 2 sens

#### Mise en évidence expérimentale:

Reprendre le bécher contenant l'acide éthanoïque.

Mettre la sonde dedans. Le  $\text{pH}$  doit être autour de 3,4 .

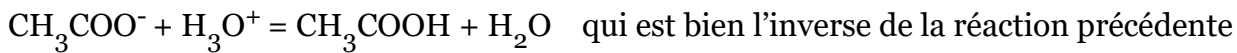
Ajouter une spatule de cristaux d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}_{(s)}$ .

Agiter. Relever le  $\text{pH}$ .

Observation: le  $\text{pH}$  augmente .

Interprétation: Le pH augmente donc la  $[H_3O^+]$  a diminué .

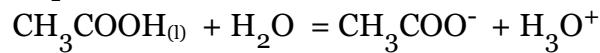
Cela signifie que les ions  $H_3O^+$  ont été consommés lors de l'ajout de l'éthanoate de sodium ( $CH_3COO^- + Na^+$ ). Une réaction a eu lieu. Laquelle ?



**Lorsqu'une réaction chimique n'est pas totale, la réaction associée peut s'effectuer dans les 2 sens. Cette réaction est réversible .**

## 2) Equation d'une réaction réversible

Nous écrirons maintenant l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque dans l'eau:



Le signe = signifie:

- conservation des éléments chimiques
- la transformation peut s'effectuer spontanément dans un sens ou l'autre.

## IV L'eau pure

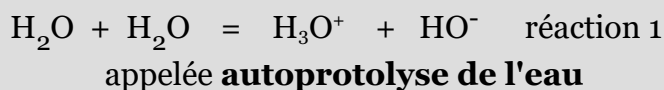
### 1) pH de l'eau pure

Le pH de l'eau pure est : 7 . C'est un milieu neutre . Dans l'eau, on a donc  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$   
D'où proviennent ces ions ? (L'eau pure ne devrait être constituée que de molécules  $H_2O$ )



### 2) Autoprotolyse de l'eau

Les ions  $H_3O^+$  proviennent de la réaction de l'eau sur elle-même:



Cette réaction est extrêmement limitée (peu de molécules d'eau réagissent les unes avec les autres) .

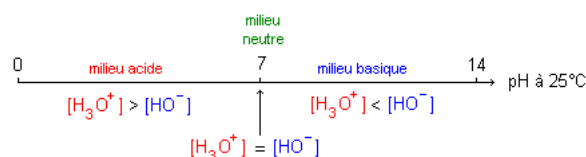
L'autoprotolyse de l'eau est caractérisée par la constante d'équilibre  **$K_e$  appelé produit ionique de l'eau:**

$$K_e = [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$K_e$  ne dépend que de la température.

A partir du  $K_e$ , on a défini le  $pK_e$  par :  $pK_e = -\log K_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

L'échelle de pH peut maintenant se comprendre comme étant constituée de 3 domaines définis par comparaison entre la concentration en  $[H_3O^+]$  et  $[HO^-]$ :



Exercice : Le pH du coca est égal à 2,6.

a) Calculer  $[H_3O^+]$  :  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

b) Calculer  $[HO^-]$  :  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

## V Réaction des bases avec l'eau

### 1) Base forte

Une base B est forte si sa réaction avec l'eau est totale :



Remarque : la base s'appelle parfois  $A^-$ , la réaction avec l'eau s'écrit cette fois :



Autrement dit :

une base est forte si une mole de celle-ci libère 1 mole d'ions  $HO^-$  lors de sa réaction avec l'eau.

Exemples de bases fortes :

- hydroxyde de sodium (NaOH)
- hydroxyde de potassium (KOH)

### 2) pH des solutions de base forte

Exemple : Soit une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ) de concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Elle libère donc puisqu'il s'agit d'une base forte,  $10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $HO^-$  par litre.

Soit  $[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

a) Calculer  $[H_3O^+]$  :  $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

b) En déduire le pH :  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-12} = 12$

Généralisation : le pH d'une solution de base forte de concentration c est :

$$pH = 14 + \log c$$

### 3) pH des solutions de base faible

Une base faible, à concentration c égale, sera moins basique qu'une base forte et libérera moins d'ions  $HO^-$  par mole de base dissoute.

Généralisation : le pH d'une solution de base faible de concentration c est :

$$pH < 14 + \log c$$

## VI La constante d'acidité $K_A$

### 1) Définition

Soit la transformation d'un acide HA avec l'eau:  $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

Pour comparer **la force** des acides entre eux on a défini une constante d'équilibre associée à cette réaction avec l'eau:

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad \text{et} \quad pK_A = -\log K_A$$

$K_A$  s'appelle la constante d'acidité.

Exercice : Ecrire l'expression de la constante d'acidité pour :

- le couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  :  $K_A = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

- le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :  $K_A = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

## 2) Domaine et diagramme de prédominance d'un couple acide-base en général

On sait que la constante d'acidité du couple A/B (autre façon d'écrire  $\text{HA}/\text{A}^-$ ) est :

$$K_A = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

Si on prend le logarithme des 2 cotés :  $\log K_A = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$  . car  $\log(axb) = \log a + \log b$

soit, 
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

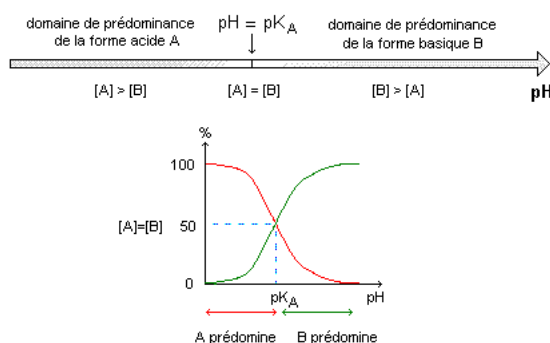
On voit bien avec cette formule que:

-pour  $\text{pH} = \text{p}K_A$ ,  $[\text{A}] = [\text{B}]$  : les concentrations des 2 espèces conjuguées sont égales .

-pour  $\text{pH} < \text{p}K_A$ ,  $[\text{A}] > [\text{B}]$  : la concentration de l'espèce acide du couple est supérieure à la concentration de l'espèce conjuguée B .

- pour  $\text{pH} > \text{p}K_A$ ,  $[\text{A}] < [\text{B}]$  : la concentration de l'espèce acide du couple est inférieure à la concentration de l'espèce conjuguée B

Le **diagramme de prédominance** du couple acide/base A/B résume ce qui précède:



## 3) Exemples de quelques constantes d'acidité $K_A$ et $\text{p}K_A$

COUPLE			ACIDE	BASE	pK <sub>A</sub>	K <sub>A</sub>
HCl	/	$\text{Cl}^-$	acide chlorhydrique	ion chlorure	FORT	
HF	/	$\text{F}^-$	acide fluorhydrique	ion fluorure	<b>3.1</b>	
HCOOH	/	$\text{HCOO}^-$	acide méthanoïque (formique)	ion méthanoate	<b>3.7</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	/	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	acide benzoïque	ion benzoate	<b>4.7</b>	
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	/	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	acide éthanoïque (acétique)	ion éthanoate	<b>4.8</b>	
HClO	/	$\text{ClO}^-$	acide hypochloreux	ion hypochlorite	<b>7.5</b>	
$\text{NH}_4^+$	/	$\text{NH}_3$	ion ammonium	ammoniac	<b>9.3</b>	
$\text{HCO}_3^-$	/	$\text{CO}_3^{2-}$	ion hydrogénocarbonate	ion carbonate	<b>10.3</b>	