



# Acides et Bases

Première partie



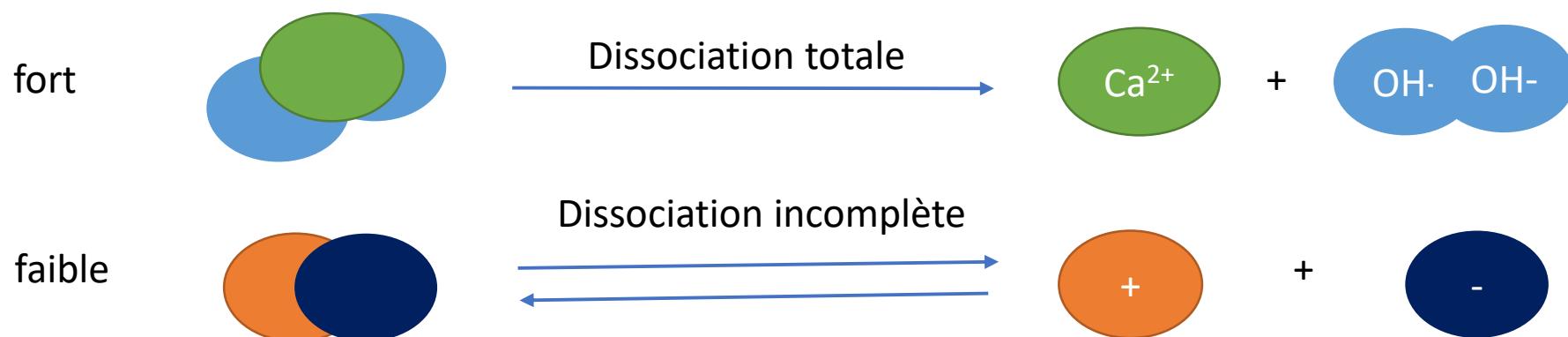
**Mourad AMARA**

# Electrolytes

Les électrolytes sont des espèces qui, en se dissociant dans l'eau, donnent une paire d'ions (cation et anion). Ce type de dissociation dans l'eau donne lieu à une solution aqueuse composée du solvant, l'eau et d'un soluté, l'électrolyte. L'électrolyte est considéré comme un bon conducteur.

Les acides et les bases sont des électrolytes, car, en solution aqueuse ils se dissocient en donnant naissance à des ions positifs et négatifs.

On distingue les électrolytes forts et les électrolytes faibles selon que la dissociation est totale ou incomplète,



# Définitions

## ARRHENIUS

- l'**acide** est une espèce qui libère des protons ( $H^+$ ) dans l'eau,
- la **base** est une espèce qui libère des hydroxydes ( $OH^-$ ) ;  
Cette définition a été complétée par celle de Bronsted puis Lewis.

HCl,  $CH_3COOH$ , ...  
NaOH,  $Mg(OH)_2$ , ...

## BRÖNSTED – LOWRY

- Un **acide** est une espèce susceptible de céder un proton à une autre espèce.
- Une **base** est une espèce susceptible de capter un proton d'une autre espèce.

HCl,  $CH_3COOH$ , ...  
 $NH_3$ ,  $CO_3^{2-}$ , ...

## LEWIS

- Un **acide** est toute espèce pouvant accepter un doublet électronique libre
- Une **base** est une espèce pouvant donner un doublet électronique libre

$BF_3$ ,  $Ag^+$ , ...  
 $H_2O$ ,  $PCl_3$ , ...

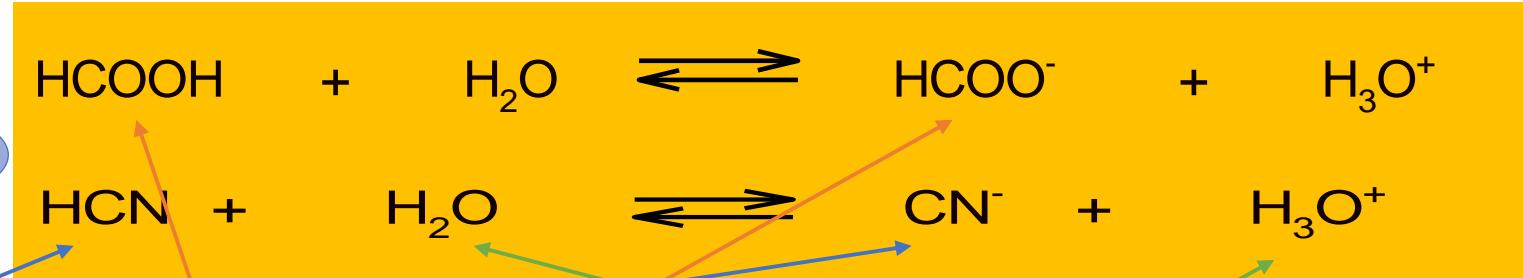
# FORCES DES ACIDES ET BASES

Un acide **fort** est un acide **totalement dissocié** dans l'eau alors qu'un acide **faible** ne se dissocie que **partiellement**.

Acides forts



Acides faibles



On définit alors des couples acides/bases conjugués seulement pour les composés qui se dissocient partiellement :

Exemple :  $\text{HCN}/\text{CN}^-$

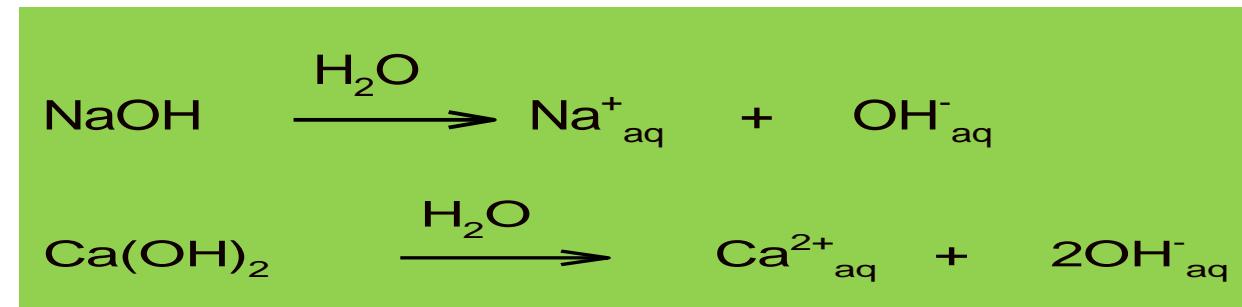
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$

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

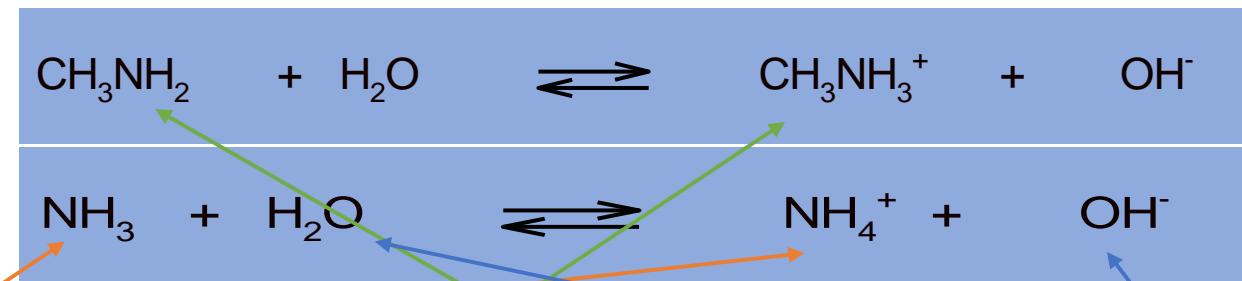
# FORCES DES ACIDES ET BASES

Une base **forte** est une base qui **libère l'ion OH<sup>-</sup>** suivant une réaction **totale** dans l'eau alors qu'une base **faible** ne **fixe le proton** que suivant une réaction **équilibrée**.

Bases fortes



Bases faibles



Les couples mis en jeu pour les bases faibles impliquant la possibilité de la réaction inverse sont :

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$

$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

# FORCES DES ACIDES ET BASES

## AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

L'eau est un composé appelé « **amphotères** » car se comporte comme acide devant une base et comme base devant un acide.

La réaction d'autodissociation est :



La constante d'équilibre de cette réaction est :

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

La constante d'autodissociation de l'eau devient :  $K_e = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Dans un milieu neutre on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

# FORCES DES ACIDES ET BASES

La constante d'équilibre caractérise les réactions réversibles.

Dans le cas d'un **acide faible** de type HA, on obtient dans l'eau :



Pour cet équilibre, la loi d'action de masse donne :

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

L'eau comme solvant, est en excès par rapport aux autres constituants. Sa concentration reste constante, et on peut écrire :

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$K_a$  est la constante d'acidité caractéristique du couple HA/A<sup>-</sup> avec :

$$pK_a = -\log K_a$$

# FORCES DES ACIDES ET BASES

Le même raisonnement peut être fait pour une base faible dans l'eau :



La constante d'équilibre s'exprime de la même manière :

$$K = \frac{[BH^+]. [OH^-]}{[B]. [H_2O]}$$

La constante de basicité  $K_b$  s'obtient en considérant la concentration de l'eau constante :

$$K_b = K \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+]. [OH^-]}{[B]}$$

Et de même, on aura

$$pK_b = -\log K_b$$

# FORCES DES ACIDES ET BASES

Un composé est d'autant plus acide que sa constante d'acidité  $K_a$  est élevée, c'est-à-dire  $pK_a$  faible.

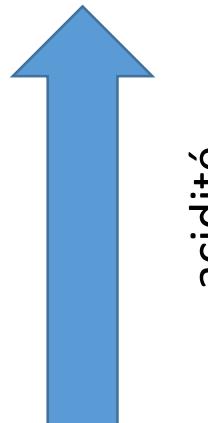
## Acides forts :

HCl  
HNO<sub>3</sub>  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
HClO<sub>4</sub>

$pK_a$

acidité

Acide	Base conjuguée	$pK_a$
HF	F <sup>-</sup>	3,2
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	3,75
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7,0
HCN	CN <sup>-</sup>	9,3
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	12,9



# Calcul des concentrations

La concentration est généralement exprimée en molarité (mol/L)

Lorsqu'elle est exprimée en normalité, elle indique la concentration en protons ou en hydroxyles échangés

Normalité = Molarité x p

Tel que p est le nombre de H<sup>+</sup> ou de OH<sup>-</sup> susceptibles d'être échangés.

## Exemple :

Calculer la molarité, puis la normalité d'une solution de 200mL d'eau contenant 4g de NaOH (M = 40g/mol).

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V}$$

On trouve :

$$C = \frac{4/40}{0,2} = 0,5M$$

$$C = 0,5M = 0,5N.$$

Exemple : [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,2M = 0,4N ; [Ca(OH)<sub>2</sub>] = 0,5N = 0,25M ; [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>] = 0,1M = 0,1N

# Calcul des concentrations

## Dilution

La concentration dans une solution donnée diminue après addition de l'eau. C'est le phénomène de dilution.

### Exemple

A une solution contenant 200mL de HCl à la concentration de 0,5M, on ajoute 200mL d'eau. Que devient la nouvelle concentration?

Le nombre de mol de HCl étant inchangé, on peut écrire l'équation de dilution :

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Sachant que le volume final représente le volume total (initial + ajouté), on trouve la concentration finale :

$$C_f = \frac{0,5 \cdot 0,2}{0,2 + 0,2} = 0,25M$$

La concentration finale a été réduite de 2 fois, car le volume a augmenté de 2 fois.

# Calcul des concentrations

## Loi d'Otswald

Dans le cas des électrolytes faibles, la dissociation est incomplète et l'équilibre devient réversible. D'après Otswald, à dilution infinie la concentration tend vers 0 et la dissociation augmente.

Le coefficient de dissociation :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$
 lorsque  $C_0$  diminue,  $\alpha$  augmente et tend vers 1.

Un acide faible très dilué peut ainsi se comporter comme un acide fort. De même pour une base faible

Exemple : Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  pour l'acide fluorhydrique HF ( $pK_a = 3,17$ ) de concentration  $C = 10^{-1}M$ , puis dilué 100 fois.

Réponse :

**Avant dilution :**  $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-pK_a}}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-3,17}}{10^{-1}}} = 0,082$

**Après dilution :**  $\alpha' = \sqrt{\frac{10^{-pK_a}}{C'}} = \sqrt{\frac{10^{-3,17}}{10^{-1}/100}} = 0,82$

D'après les résultats on voit que  $C' < C$     $\alpha' > \alpha$

# Calcul du pH

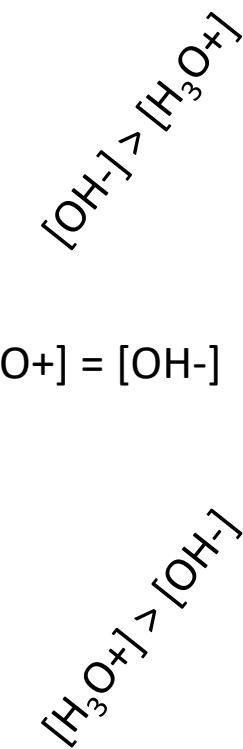
Le pH exprime le taux d'acidité ou de basicité d'une solution.

En solution aqueuse, le pH appartient à l'intervalle [0 – 14 ]

Solution acide : pH < 7

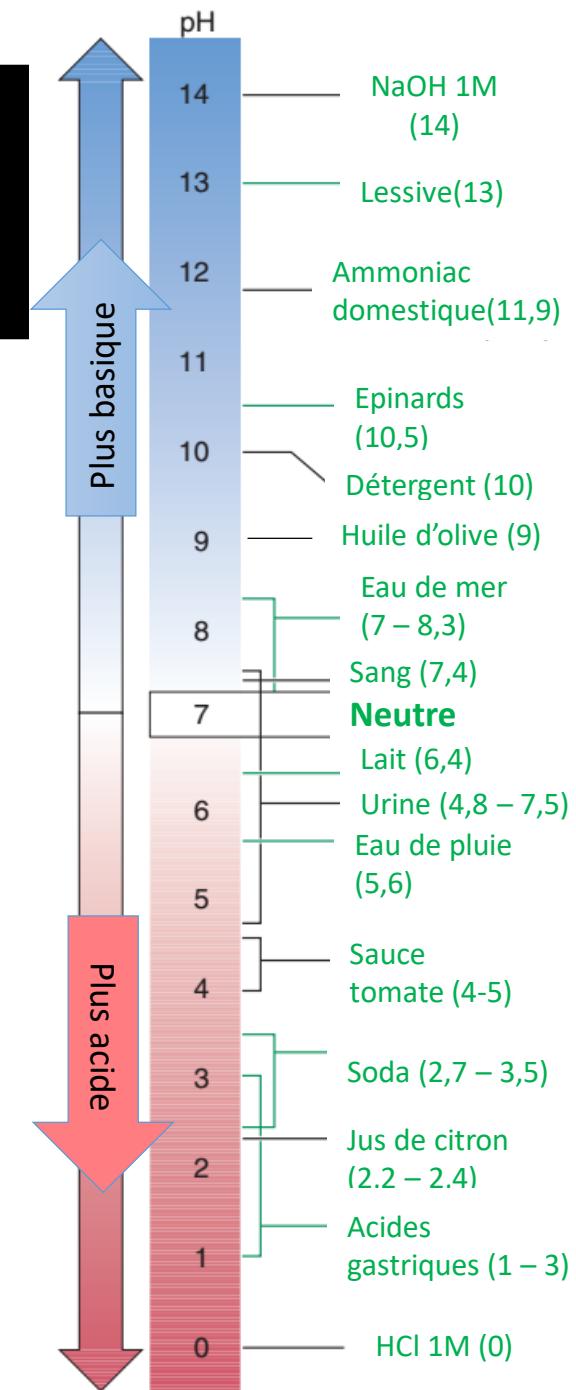
Solution neutre : pH = 7

Solution basique : pH > 7



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

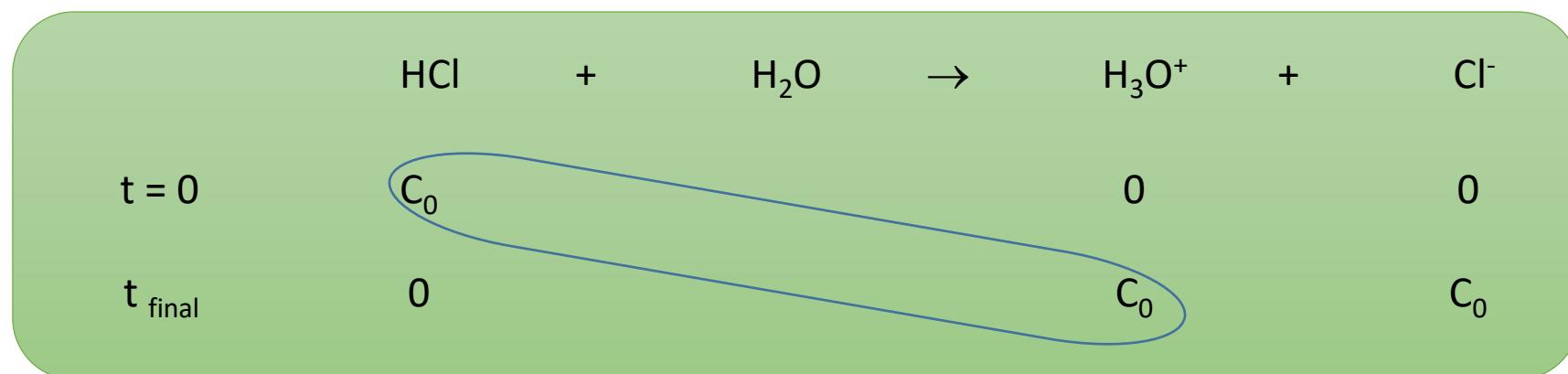
L'établissement des équations de calcul du pH se fera en fonction de la nature de la dissociation totale ou partielle de l'acide ou de la base.



# Calcul du pH

## ACIDE FORT

Prenons l'exemple de l'acide fort HCl



On voit que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_0 = C_0$$

Alors

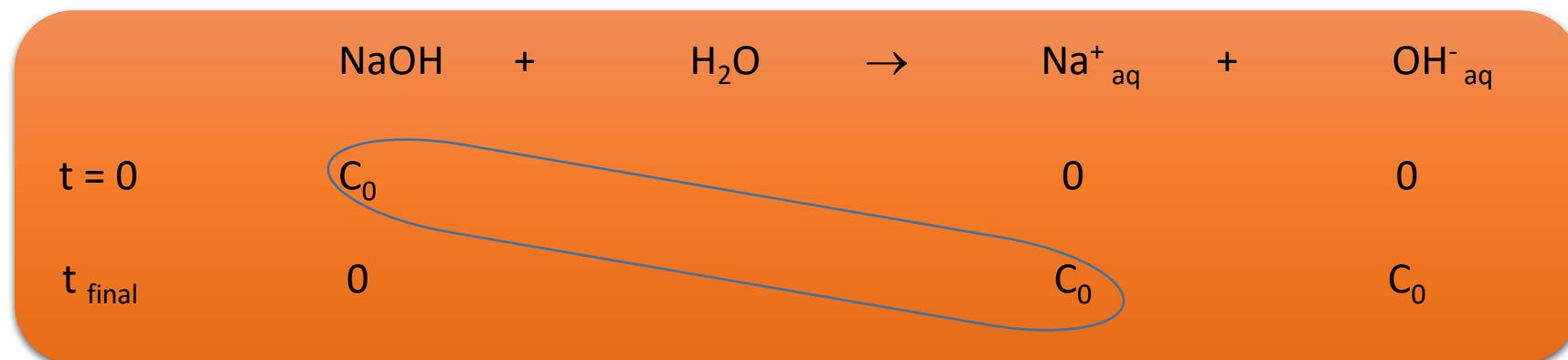
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_0$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log C_0$$

# Calcul du pH

## BASE FORTE

Prenons l'exemple de la base forte NaOH



On voit que :

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_0 = C_0$$

Alors

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C_0$$

$\Rightarrow$

$$14 - \text{pH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C_0$$

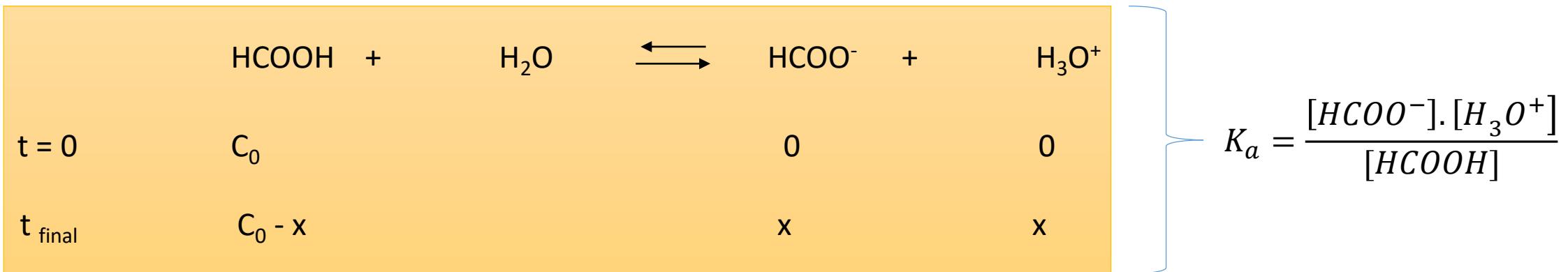
$\Rightarrow$

$$\text{pH} = 14 + \log C_0$$

# Calcul du pH

Acide faible

Prenons l'exemple de l'acide faible HCOOH



$$K_a = \frac{x \cdot x}{(C_0 - x)}$$

On peut développer ensuite soit résoudre une équation du second degré soit faire une approximation

On suppose C<sub>0</sub> >> x      Alors     $K_a = \frac{x \cdot x}{(C_0)} = \frac{x^2}{C_0}$        $\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0}$        $\Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot C_0)^{1/2}$

Puisque      pKa = - log Ka  
                pH = - log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

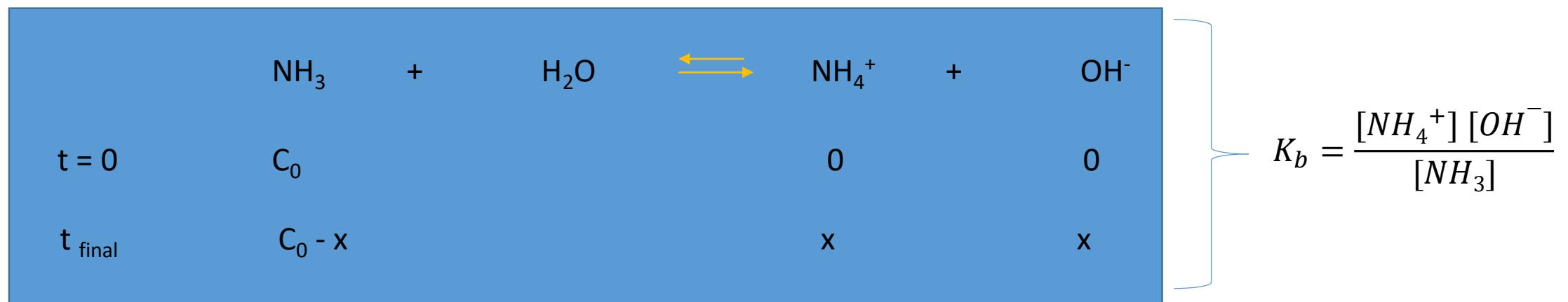
On obtient donc

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_0)$$

# Calcul du pH

Base faible

Prenons l'exemple de la base faible  $\text{NH}_3$



$$K_b = \frac{x \cdot x}{(C_0 - x)} \quad \text{On peut également faire une approximation}$$

On suppose  $C_0 \gg x$       Alors       $K_b = \frac{x \cdot x}{(C_0)} = \frac{x^2}{C_0} \quad \Rightarrow \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_0)^{1/2}$

Puisque  $\begin{cases} \text{pH} + \text{pOH} = 14 \\ \text{pKa} + \text{pKb} = 14 \end{cases}$

On obtient donc

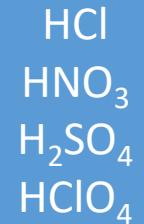
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pKa} + \log C_0)$$

# Calcul du pH



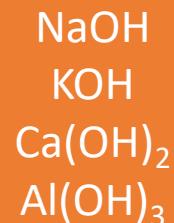
Acide fort

$$pH = -\log C_0$$



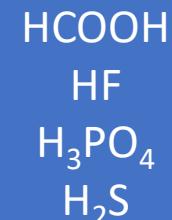
Base forte

$$pH = 14 + \log C_0$$



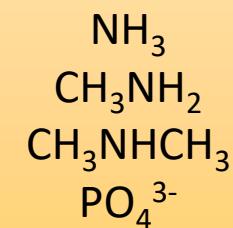
Acide faible

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$$



Base faible

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_0)$$



# Applications

❖ Ecrire les réactions de dissociation des acides et bases suivantes dans l'eau et donner les couples conjugués :

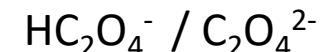
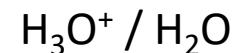
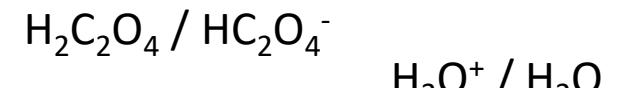


A.F.



Pas de couples conjugués car absence de réaction inverse

a.f.

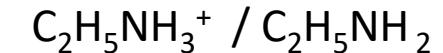


B.F.



Pas de couples conjugués car absence de réaction inverse

b.f.



# Applications

- ❖ Ecrire l'expression de la constante d'équilibre dans le cas de l'évolution réversible suivante, puis calculer lorsque  $[HF]_0 = 0,1\text{M}$  et  $\text{pKa}(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$



Pour le même couple, il est permis d'écrire  $K_b$  par rapport à la base conjuguée  $\text{F}^-$ , tel que :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C) = \frac{1}{2}(3,2 - \log 0,1) = 2,1$$

Aussi, on peut connaître la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à partir du  $K_a$  et de la concentration initiale, en considérant que :

A l'équilibre :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-]$

Et  $[\text{HF}] \approx [\text{HF}]_0$  (approximation valable, puisque la dissociation étant très faible)

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HF}]_0} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HF}]_0}$$

On sait que  $\text{pKa} = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-\text{pKa}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-3,2} \cdot 0,1} = 7,9 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

alors  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,1$

# Applications

- ❖ Quelle est la molarité d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de pH = 0,5 ?

$\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide fort

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

$$C = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0,5} = 0,316N$$

Dans les expressions du pH,  
la concentration est  
exprimée en normalité

$$\text{Normalité} = \text{Molarité} \times p \quad p = \text{Nbre de protons} = 2 \quad \Rightarrow \quad \text{Molarité} = \frac{1}{2} \text{ normalité} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{2} \cdot 0,316 = 0,158M$$

- ❖ Quel est le pH d'une solution de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  de  $\text{pKb} = 3,34$  et de concentration  $C = 0,05M$

Les amines sont des bases  
faibles

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_0)$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 + 10,66 + \log 0,05) = 11,78$$

$$\text{Car } pK_a = 14 - \text{pKb} = 14 - 3,34 = 10,66$$

# Applications

- ❖ Quel est le pH d'une solution de 200mL de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH (pKa = 4,8) de concentration 0,01M après addition de 800mL d'eau ?

Les acides carboxyliques  
sont des acides faibles

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$$

Calculons d'abord la nouvelle concentration après dilution :

$$V(\text{initial}) = 200\text{mL}$$

$$V(\text{final}) = 200\text{mL} + 800\text{mL} = 1000\text{mL}$$

$$C(\text{initiale}) = 0,01\text{M}$$

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

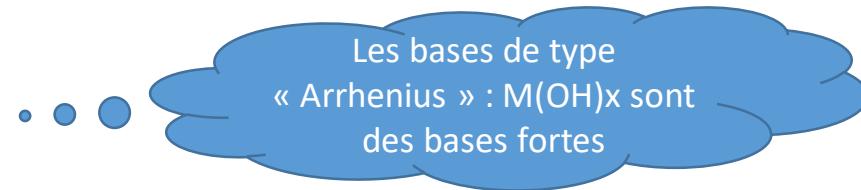
$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \frac{0,01 \cdot 200}{1000} = 0,002\text{M}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0) = \frac{1}{2}(4,8 - \log 0,002) = 3,75$$

# Applications

Calculer le pH d'une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentration 0,005M

$$\mathbf{pH = 14 + \log C_0}$$



Il faut aussi convertir la concentration en normalité

$$\text{Normalité} = \text{Molarité} \times p$$

$$p = \text{Nbre de OH}^- = 2$$

$$C_0 = 0,005\text{M} \times 2 = 0,01\text{N}$$

$$\mathbf{pH = 14 + \log C_0 = 14 + \log 0,01 = 12}$$



MERCI

A suivre ...