



Acides et Bases

Première partie



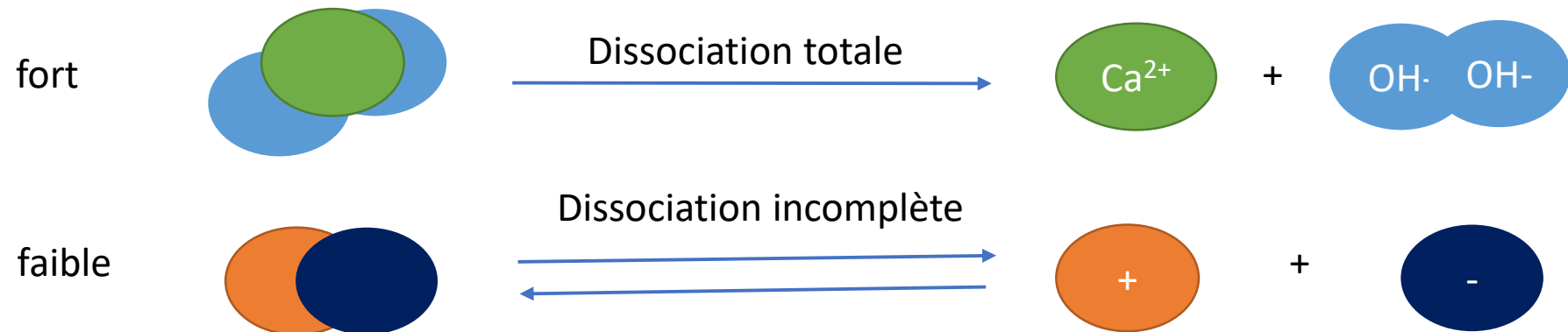
Mourad AMARA

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 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ...

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 , ...

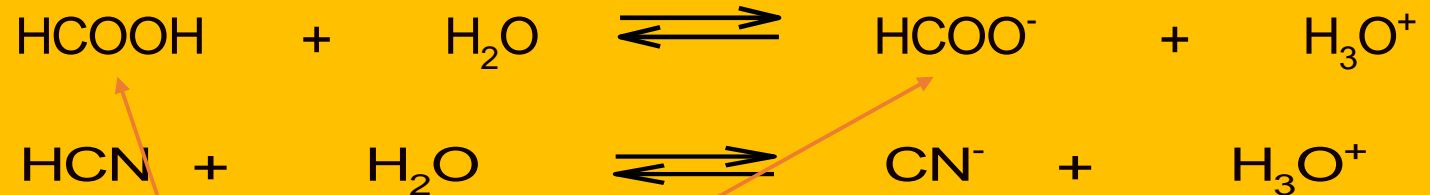
FORCES DES ACIDES ET BASES

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 : **HCN/CN⁻**

HCOOH/HCOO⁻

H₃O⁺/H₂O

FORCES DES ACIDES ET BASES

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

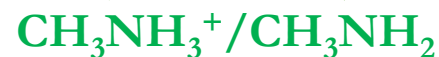
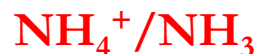
Bases fortes



Bases faibles



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

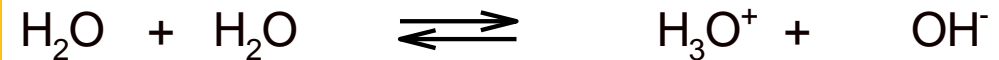


FORCES DES ACIDES ET BASES

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

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

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

\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 :

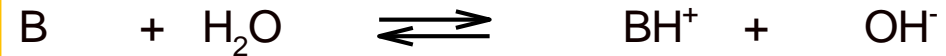
$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

K_a est la constante d'acidité caractéristique du couple HA/A⁻ 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

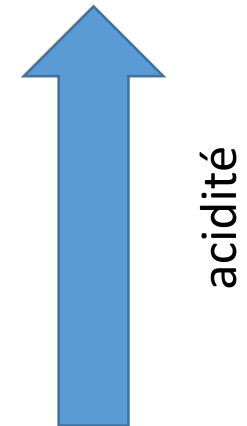
HNO₃

H₂SO₄

HClO₄

pKa
acidité

Acide	Base conjuguée	pKa
HF	F ⁻	3,2
HCOOH	HCOO ⁻	3,75
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4,75
H ₂ S	HS ⁻	7,0
HCN	CN ⁻	9,3
HS ⁻	S ²⁻	12,9



acidité

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 \times p

Tel que p est le nombre de H^+ ou de OH^- 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 : $[H_2SO_4] = 0,2M = 0,4N$; $[Ca(OH)_2] = 0,5N = 0,25M$; $[CH_3NH_2] = 0,1M = 0,1N$

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 Ostwald, 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, α 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 α pour l'acide fluorhydrique HF ($\text{pK}_a = 3,17$) de concentration $C = 10^{-1}\text{M}$, puis dilué 100 fois.

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

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

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

Calcul du pH

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

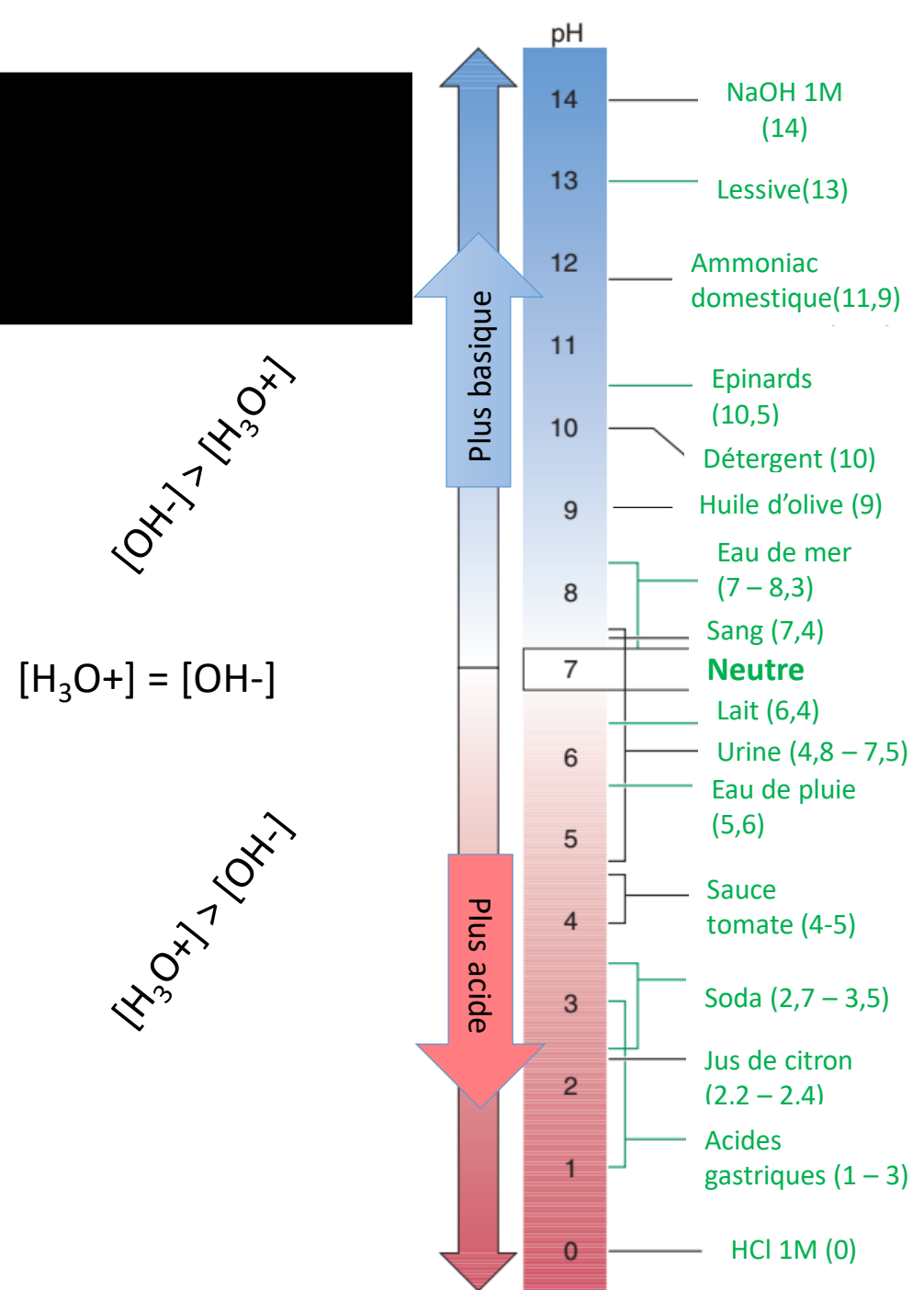
En solution aqueuse, le pH appartient à l'intervalle [0 – 14]

Solution acide : $\text{pH} < 7$

Solution neutre : $\text{pH} = 7$

Solution basique : $\text{pH} > 7$

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

	HCl	+	H ₂ O	→	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻
t = 0	C ₀				0		0
t _{final}	0				C ₀		C ₀

On voit que :

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

Alors

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

⇒

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

Calcul du pH

BASE FORTE

Prenons l'exemple de la base forte NaOH

	NaOH	+	H ₂ O	→	Na ⁺ _{aq}	+	OH ⁻ _{aq}
t = 0	C ₀				0		0
t _{final}	0				C ₀		C ₀

On voit que :

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

Alors

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

⇒

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

⇒

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

Calcul du pH

Acide faible

Prenons l'exemple de l'acide faible HCOOH

	HCOOH	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺	
t = 0	C ₀				0		0	} $K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]}$
t _{final}	C ₀ - x				x		x	

$K_a = \frac{x \cdot x}{(C_0 - x)}$ On peut développer ensuite soit résoudre une équation du second degré soit faire une approximation

On suppose $C_0 \gg x$ 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 $pK_a = -\log K_a$
 $pH = -\log [H_3O^+]$

On obtient donc

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

Calcul du pH

Base faible

Prenons l'exemple de la base faible NH_3

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-	
$t = 0$	C_0				0		0	$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$
t_{final}	$C_0 - x$				x		x	

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

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

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

On obtient donc

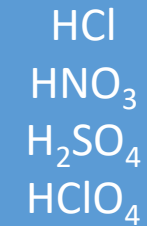
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pKa} + \log C_0)$$

Calcul du pH



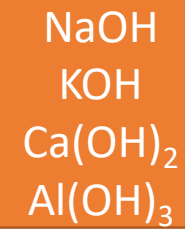
Acide fort

$$pH = -\log C_0$$



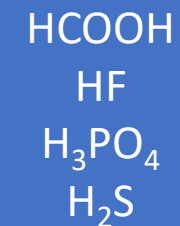
Base forte

$$pH = 14 + \log C_0$$



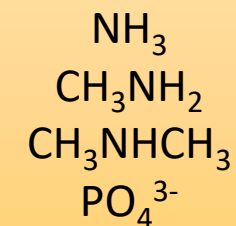
Acide faible

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



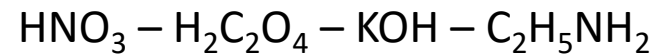
Base faible

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



Applications

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

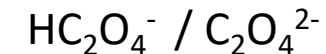
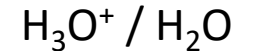
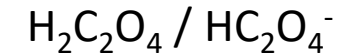


A.F.



Pas de couples conjugués car absence de réaction inverse

a.f.

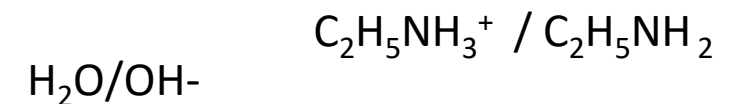


B.F.



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 $[HF]_0 = 0,1M$ et $pK_a(HF/F^-) = 3,2$



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

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

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

Aussi, on peut connaître la concentration de H_3O^+ à partir du K_a et de la concentration initiale, en considérant que :

A l'équilibre : $[H_3O^+] = [F^-]$

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

$$K_a = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HF]_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HF]_0} \quad \text{On sait que } pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-3,2} \cdot 0,1} = 7,9 \cdot 10^{-3} M \quad \text{alors } pH = -\log [H_3O^+] = 2,1$$

Applications

❖ Quelle est la molarité d'une solution de H_2SO_4 de $\text{pH} = 0,5$?

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

H_2SO_4 est un diacide fort

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

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

Normalité = Molarité x p $p = \text{Nb de protons} = 2$ \Rightarrow Molarité = $\frac{1}{2}$ normalité $\Rightarrow C = \frac{1}{2} \cdot 0,316 = \mathbf{0,158M}$

❖ Quel est le pH d'une solution de CH_3NH_2 de $\text{pKb} = 3,34$ et de concentration $C = 0,05M$

Les amines sont des bases
faibles

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pKa} + \log C_0) \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 10,66 + \log 0,05) = \mathbf{11,78}$$

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

Applications

- ❖ Quel est le pH d'une solution de 200mL de l'acide acétique CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$) de concentration 0,01M après addition de 800mL d'eau ?

Les acides carboxyliques
sont des acides faibles

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0)$$

Calculons d'abord la nouvelle concentration après dilution :

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

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

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

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

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

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

Applications

Calculer le pH d'une solution de Ca(OH)_2 de concentration 0,005M

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

Les bases de type
« Arrhenius » : M(OH)_x sont
des bases fortes

Il faut aussi convertir la concentration en normalité

Normalité = Molarité x p

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

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

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



MERCI

A suivre ...