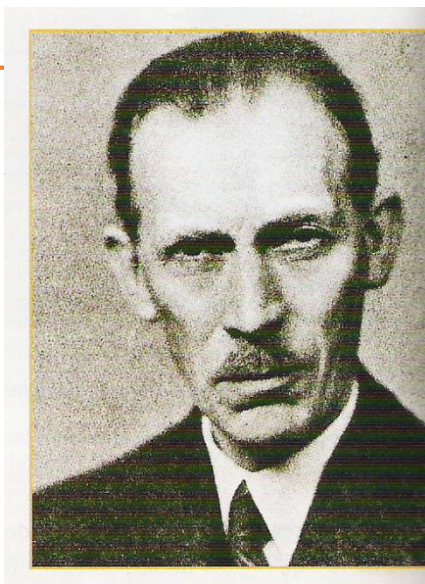




## Chap. 3 – COUPLES ACIDE/BASE EN SOLUTION AQUEUSE



**Johannes  
Nicolaus**

**BRÖNSTED**

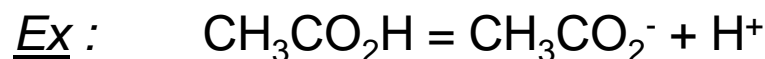
**Chimiste danois**

**1879 – 1947**

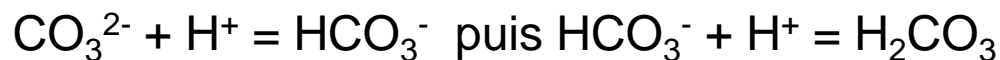
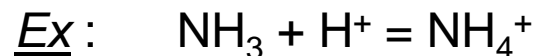
# I- Définitions

## 1. Théorie de Brønsted

Acide = espèce chimique susceptible de donner un ou plusieurs protons  $\text{H}^+$



Base = espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons  $\text{H}^+$



$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  forment un **couple acide-base conjugués** : c'est le couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$

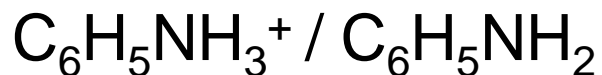
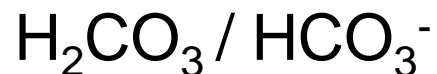
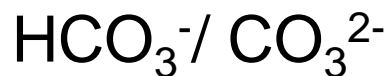
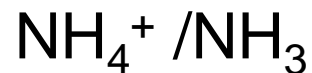


# I- Définitions

---

## 1. Théorie de Brönsted

autres couples:



# I- Définitions

---

## 2. Les ampholytes

**Définition :** une espèce ampholyte est une espèce qui est acide dans un couple et base dans un autre couple

**Ex :** L'ion hydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

couple 1 :  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$

couple 2 :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

**Ex :** L'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$

couple 1 :  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$

couple 2 :  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

**Ex:** L'eau  $\text{H}_2\text{O}$

L'eau est un acide :  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

L'eau est une base :  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$



## 3. Réactions acido-basiques

Le proton  $H^+$  seul en solution n'existe pas, une réaction acido-basique est un échange de proton entre 2 couples:



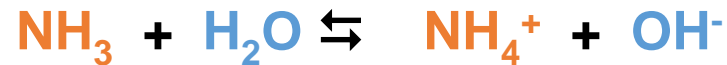
Couple  $A_1/B_1$

Couple  $A_2/B_2$



## 4. Rôle de l'eau

- En l'absence d'un autre acide, l'eau va jouer le rôle d'acide face à une base :



- En l'absence d'une autre base, l'eau va jouer le rôle de base face à un acide :

Couple  $A_1/B_1$



- L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est une réaction acido-basique.



## II- Le pH et pOH

La couleur des hortensias dépend du pH du sol



Le pH de l'eau d'une piscine doit être parfaitement contrôlé



## II- Le pH et pOH

---

### 1. Définitions

- Le pH :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]/C^\circ \text{ (si solution diluée)}$$

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

- Le pOH :

$$\text{pOH} = -\log a(\text{HO}^-) = -\log[\text{HO}^-]/C^\circ \text{ (si solution diluée)}$$

$$\text{On écrira } \text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$





## II- Le pH et pOH

---

### 1. Définitions

- Le pH :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]/C^\circ \text{ (si solution diluée)}$$

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

- Le pOH :

$$\text{pOH} = -\log a(\text{HO}^-) = -\log[\text{HO}^-]/C^\circ \text{ (si solution diluée)}$$

$$\text{On écrira } \text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

### 2. Relation entre le pH et le pOH

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est une réaction acido-basique :



$$K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

#### 1. ACIDES et BASES FAIBLES dans l'eau

a) La réaction entre un acide faible et l'eau est équilibrée.

La constante d'équilibre de la réaction de l'ACIDE avec l'EAU s'appelle la constante d'ACIDITE  $K_a$  du couple A/B, elle est fonction de la température seulement pour un couple donné.

*Exemple: l'acide méthanoïque*



$$K_a = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]} = \frac{[B] \cdot h}{[A]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

Plus  $K_a \uparrow$ , càd plus  $pK_a \downarrow$ ,  
plus la force de l'acide  $\uparrow$ .



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

#### 1. ACIDES et BASES FAIBLES dans l'eau

b) La réaction entre une base faible et l'eau est équilibrée.

La constante d'équilibre de la réaction de la BASE avec l'EAU s'appelle la constante de BASICITE  $K_b$  du couple A/ B, elle est fonction de la température seulement pour un couple donné.

*Exemple: l'ammoniaque*



$$K_b = \frac{[A] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[A] \cdot \omega}{[B]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$K_b = 10^{-pK_b}$$

Plus  $K_b \uparrow$ , càd plus  $pK_b \downarrow$ , plus la force de la base  $\uparrow$ .



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

## 1. ACIDES et BASES FAIBLES dans l'eau

c) Différence entre le  $pK_a$  et  $pK_b$  ?

#### ACIDES FAIBLES



$$K_a = \frac{h \cdot [B]}{[A]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

**A/B**

#### BASES FAIBLES



$$K_b = \frac{\omega \cdot [A]}{[B]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$K_b = 10^{-pK_b}$$

$$\Rightarrow K_a K_b = ?$$

$$K_a K_b = K_e \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

---

## 2. ACIDES et BASES FORTS dans l'eau

a) Réaction entre un acide fort et l'eau est considérée comme totale

*Exemple: l'acide nitrique :*  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Le seul acide présent dans la solution est :  $\text{H}_3\text{O}^+$  (et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Les acides forts sont tous équivalents à  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'eau, leur  $\text{pK}_a$  dans l'eau vaut 0**

b) Réaction entre une base forte et l'eau est considérée comme totale

*Exemple: l'ion éthanolate :*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}^-$

La seule base présente dans la solution est :  $\text{OH}^-$  (et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

C'est pourquoi on appelle bases fortes des composés ioniques comme la soude NaOH et la potasse KOH.

**Toutes les bases fortes sont équivalentes à  $\text{OH}^-$  dans l'eau, leur  $\text{pK}_a$  dans l'eau vaut 14.**



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

---

#### 3. Constantes d'acidité des couples de l'eau



$$\text{pK}_a = 0$$



$$\text{pK}_a = 14$$



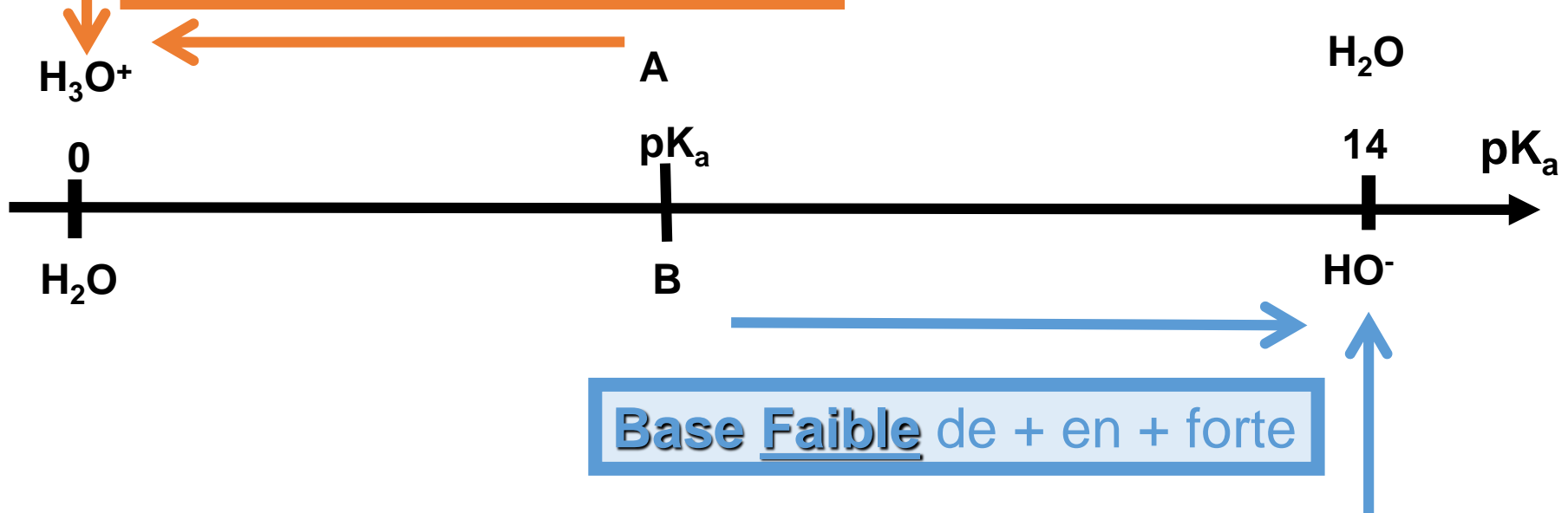
### III- Forces des acides et des bases de l'eau

#### 4. Classement des couples acide/base dans l'eau

L'échelle de pKa dans l'EAU va de 0 à 14.

Acides forts

Acide Faible de + en + fort



Bases fortes



### III- Forces des acides et des bases de l'eau

## 5. Application aux réactions acido-basiques

### a) Constante d'équilibre d'une réaction acide-base

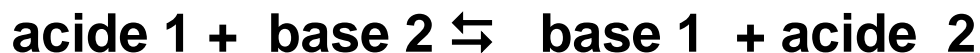
Ex :  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  couple 1  $\text{A}_1/\text{B}_1$   $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,8$

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  couple 2  $\text{A}_2/\text{B}_2$   $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,2$

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre  $\text{HCOOH}$  et  $\text{NH}_3$  et la calculer.

Conclusion?

$$K = \frac{K_a \text{ du couple qui apporte l'acide}}{K_a \text{ du couple qui apporte la base}}$$



$$K = \frac{K_{\text{a},1}}{K_{\text{a},2}}$$



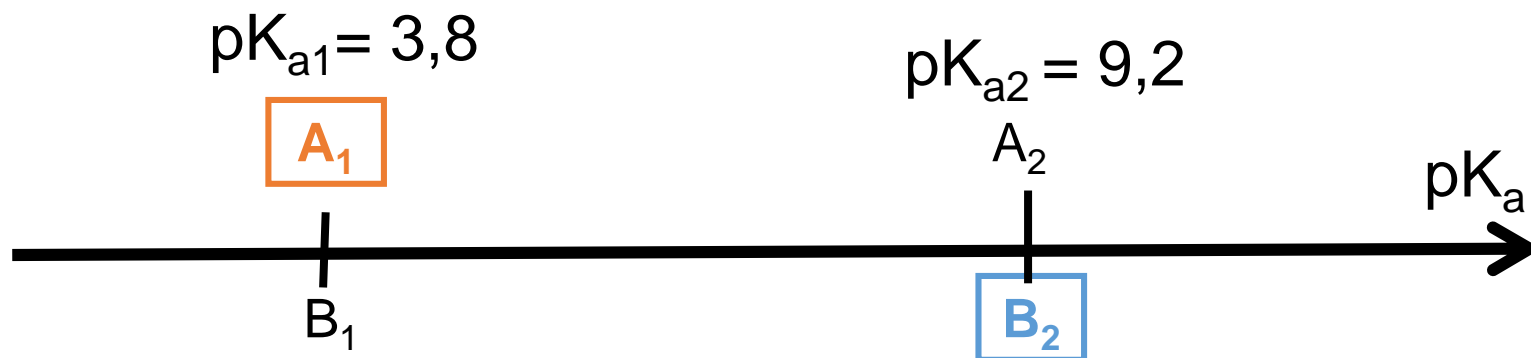


### III- Forces des acides et des bases de l'eau

## 5. Application aux réactions acido-basiques

b) Schématisation sur l'axe de  $pK_a$

$K > 1$  si  $K_{a1} > K_{a2}$  soit  $pK_{a1} < pK_{a2}$



Si c'est l'acide le plus fort des 2 couples qui réagit avec la base la plus forte des 2 couples :  $K > 1$ , réaction favorisée dans le sens 1

Si  $pK_{a2} - pK_{a1} > 4$  réaction quantitative

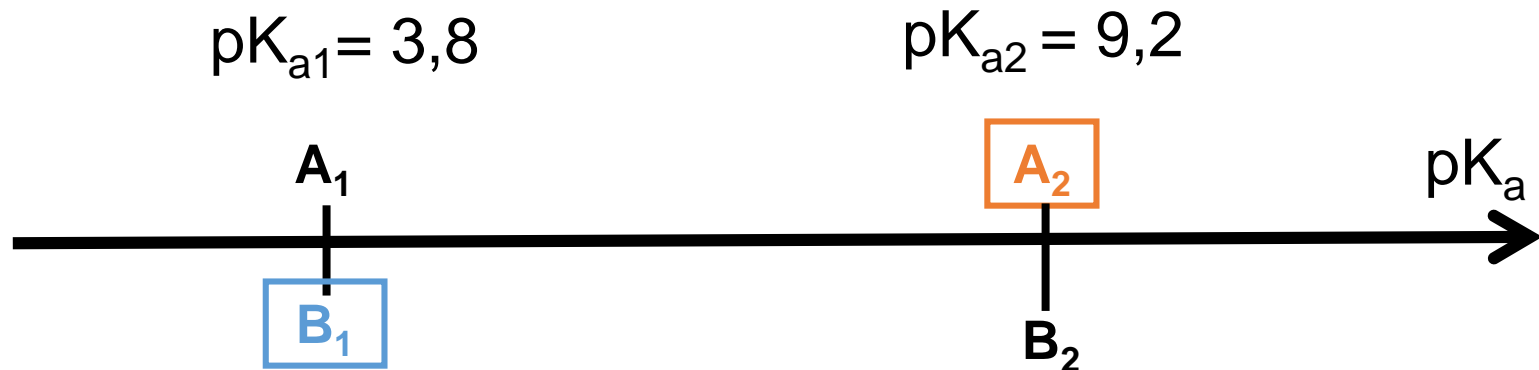


### III- Forces des acides et des bases de l'eau

## 5. Application aux réactions acido-basiques

### b) Schématisation sur l'axe de $pK_a$

Remarque : calcul de la constante d'équilibre de la réaction entre  $NH_4^+$  et  $HCOO^-$



$$K = \frac{K_a \text{ du couple qui apporte l'acide}}{K_a \text{ du couple qui apporte la base}} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-3,8}} = 10^{-5,4}$$

Si c'est l'acide le plus faible des 2 couples qui réagit sur la base la plus faible des 2 couples :  $K < 1$ , la réaction est favorisée dans le sens 2.



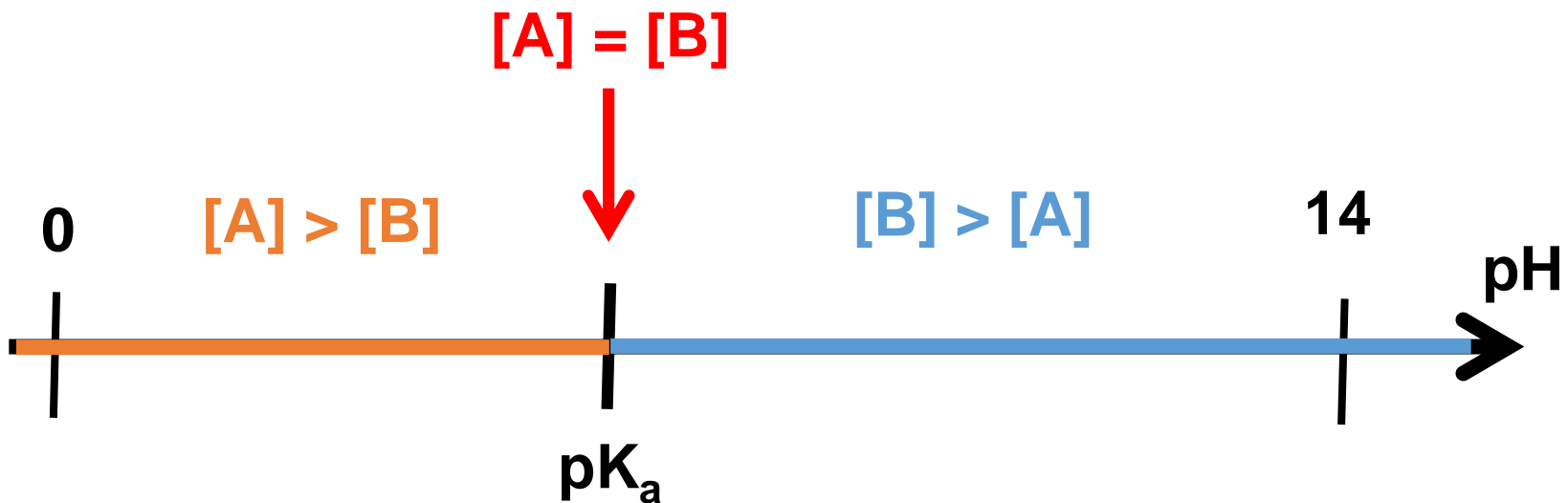
## IV- Diagrammes de PREDOMINANCE (D. P.)

Une espèce **A prédomine** sur une espèce B si  $[A] > [B]$ .

En chimie des solutions, **[B] est négligeable** devant [A] si  $[A] > 10 [B]$ .

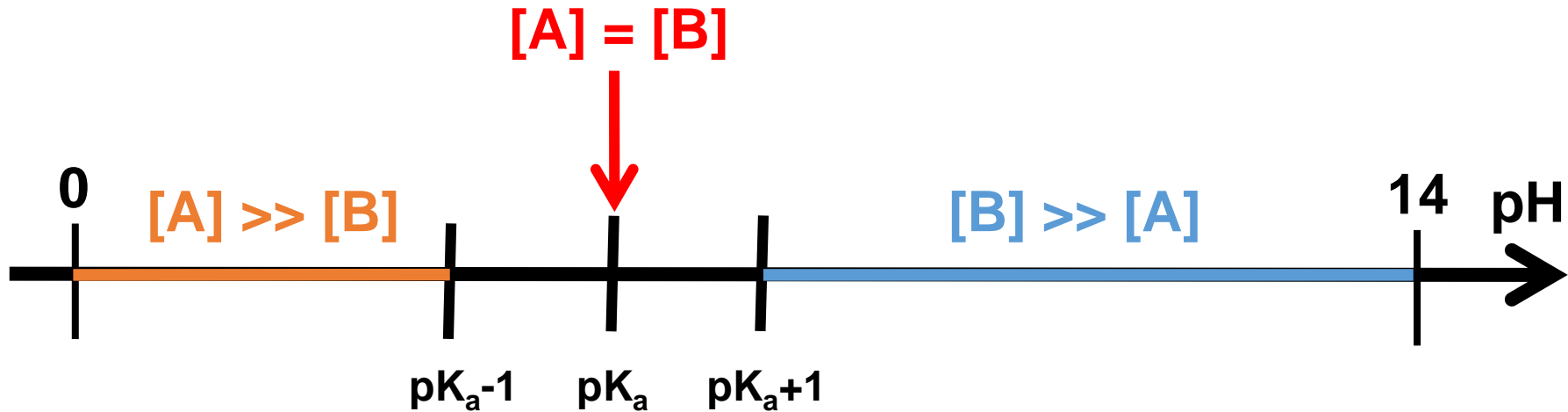
### 1. couple A/B

$$K_a = \frac{h \cdot [B]}{[A]} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$



## IV- Diagrammes de PREDOMINANCE (D. P.)

### 1. couple A/B



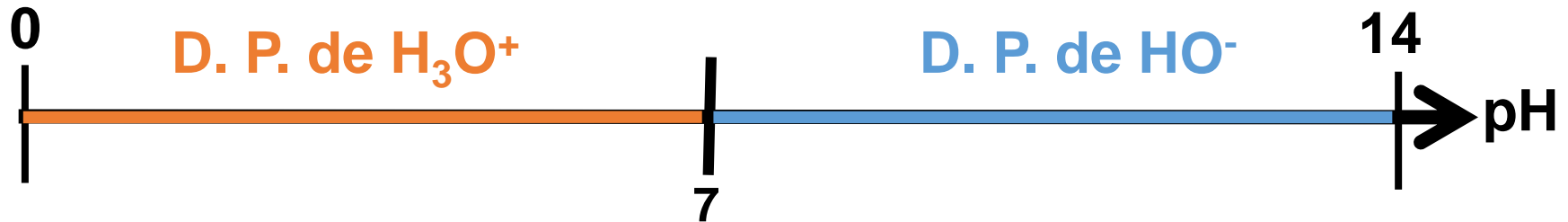
Si  $pH < pK_a-1$ , on peut considérer que l'espèce acido-basique est entièrement sous la **forme acide A**.

Si  $pH > pK_a+1$ , on peut considérer que l'espèce acido-basique est entièrement sous la **forme basique B**.



## IV- Diagrammes de PREDOMINANCE (D. P.)

### 2. couple de l'eau



On peut montrer que:

- $\text{H}_3\text{O}^+$  est négligeable devant  $\text{OH}^-$  si  $\text{pH} > 7,5$
- $\text{OH}^-$  est négligeable devant  $\text{H}_3\text{O}^+$  si  $\text{pH} < 6,5$



## V- Réaction PREPONDERANTE

---

Une réaction est prépondérante lorsque **son taux d'avancement est nettement supérieur à celui des autres réactions.**

Les concentrations des espèces majoritaires ne dépendent alors que de cette réaction.

On pourra considérer en général que la réaction prépondérante est **celle dont la constante d'équilibre est la plus grande** (il faut  $10^3$  à  $10^4$  fois supérieure à celle des autres réactions).

Cependant, le taux d'avancement dépendant aussi des concentrations initiales, il faudra comparer le taux d'avancement des diverses réactions susceptibles de se produire.

