

## - ACIDES ET BASES - LC.14.

### - Prérequis:

- Tableau d'avancement
- Constant d'équilibre, équilibre chimique
- Cinétique chimique

### - Table des matières

#### 1. pH, acides et bases : définitions

- 1.1 Approche expérimentale
- 1.2. pH Définition
- 1.3. Théorie de Brønsted & Lowry

#### 2. Réactions acido-basiques.

- 2.1. Définition générale
- 2.2. Réaction d'un acide et une base avec l'eau
- 2.3 Échelle de  $pK_a$  dans l'eau et diagramme de prédominance.

#### 3. Variations et régulation du pH.

- 3.1. Diagramme de prédominance
- 3.1. Solutions tampon.
- 3.2 Conclusion / analogie corps humain

### Introduction.

Nous allons nous intéresser dans cette leçon à quelque chose dont vous avez sans doute déjà souvent entendu parler dans votre vie, à savoir le pH.

Celui-ci se retrouve en effet dans différents domaines de la vie quotidienne, tels que les publicités pour le gels de douche, les produits de beauté, l'agronomie, ou bien lorsqu'on entend parler des phénomènes biologiques (pH acide de l'estomac qui lui permet de digérer les aliments ou encore lorsqu'on entend dire que le pH de notre corps est fixé sans peine de coma ou de mort. On peut aussi évoquer des sujets relevant de l'écologie, les industries étant responsables de créer des pluies acides (ou encore faire diminuer le pH des courants d'eau).

La leçon que je vais vous présenter aujourd'hui traite des acides et des bases. Comme nous d'abord par parler d'une notion qui est étroitement liée à celle des acides et des bases, c'est à dire, le pH.



expérience qualitative

- $\rightarrow 0,04 \text{ mol/L}$

2<sup>ème</sup>. Expérience plus quantitative  $\rightarrow$  pH-mètre (incertitude de 0,1 unités)

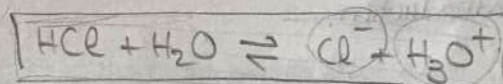
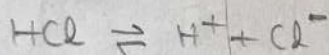
- mesure du pH de quelques solutions simples avec un pH-mètre

Donc alors nous venons de voir que le pH change en fonction de l'espèce qu'on étudie. Nous allons considérer maintenant quelques concepts théoriques:

- on définit la référence comme étant l'eau pure à 25 degrés,  $pH=7$

→ On se pose la question suivante → de quoi dépend le pH?

Par exemple, si nous prenons une solution d'acide chlorhydrique dont le  $\text{pH} = 2$ . Il s'agit d'une solution acide qui contient, outre l'eau dont la neutralité est avérée, des ions  $\text{H}^+$  et des ions  $\text{Cl}^-$ .



Laquelle de ces deux espèces est la responsable de l'acidité?

3ème expérience

- mesure du pH de trois solutions présentant un ion commun pour déterminer quel ion en solution est responsable du pH.

- Dans un premier bécher, on met une solution de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) à concentration  $0,02 \text{ mol/L}$  (même concentration que  $\text{HCl}$ )

- Dans un autre bécher, on introduit une solution de acide nitrique à concentration  $0,02 \text{ mol/L}$ .

On obtient  $pH \sim 7$  pour  $NaCl$  et  $pH \sim 2$  pour l'acide nitrique, c'est donc vraisemblablement l'ion  $H^+$  qui est responsable du pH!

Je vais isoler chaque ion au sein d'une autre molécule et comparer les variations de pH pour discriminer le composé qui fait varier le pH.



Selon ce qu'on vient de voir, c'est effectivement l'ion  $H^+$  qui est responsable du pH, de façon tout à fait générale.

## → Comment sont reliés le pH et les ions $H_3O^+$ ?

### 1.2. Définition du pH.

Le pH a été défini en 1909 par un chimiste danois appelé <sup>général</sup> Sørensen. C'est une grandeur sans unité et elle est définie de la façon suivante dans une solution :

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

En solution,  $H^+$  est toujours capté par une molécule d'eau et donc l'ion résultant  $H_3O^+$  est appelé ion oxonium.

Nous pouvons alors vérifier que cette relation est bien cohérente au regard des résultats précédents.

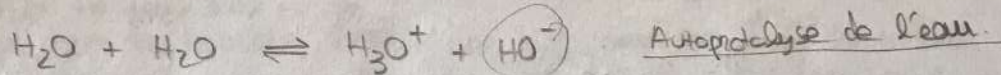
- pH de l'acide chlorhydrique à 0,01 mol/L est de 2.

$$[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow pH = 2$$

- Dans le cas de l'eau, la formule introduite implique :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

L'électroneutralité de la solution impose que s'il se trouve des ions positifs dans le milieu, il s'y trouve aussi des ions négatives



On peut alors écrire :

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{ce qui implique } [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

Ce résultat se généralise à toute solution aqueuse.

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

→ produit ionique de l'eau

et alors :

$$K_e (T = 25 \text{ degrés Celsius}) = 10^{-14}$$

$K_e$  sans unité

$$14 = pOH + pH$$

Une fois défini le pH nous allons revenir sur les notions d'acide et de base. Avec ce qu'on vient de voir, nous pouvons dire qu'un acide est caractérisé par une concentration en ions oxonium plus grande que sa concentration en ions hydroxyde, tandis qu'une solution basique est caractérisée par une concentration en ions hydroxyde plus grande que sa concentration en ions oxonium. Une solution neutre est caractérisée par une même concentration en ions oxonium et hydroxyde.

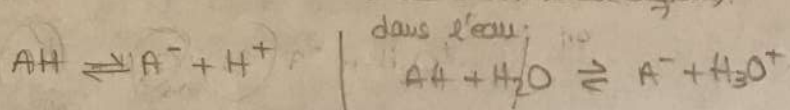
→ Et alors pour mieux comprendre la présence de ces ions en solution, nous allons définir les acides et les bases.



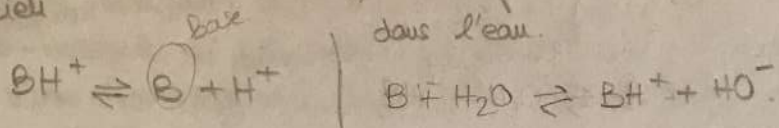
### 1.3. Théorie de Brønsted & Lowry

En 1923, Johannes Brønsted (scientifique danois) et Thomas Lowry (chimiste anglais) <sup>proposent</sup> une même définition des notions des acides et des bases:

- Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un proton  $H^+$  dans un milieu (dans notre cas, on se situe en milieu aqueux).

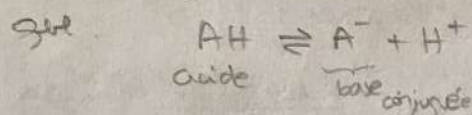


- une base est une espèce chimique susceptible d'accepter un proton  $H^+$  dans un milieu



Conséquence  $\rightarrow$  Un acide ajoute des ions oxonium dans le milieu et fait augmenter sa concentration, tandis qu'une base, à l'inverse, capte des ions oxonium dans le milieu et fait diminuer leur concentration.  
 donc acide  $\rightarrow \downarrow pH$   
 base  $\rightarrow \uparrow pH$

Si nous reprenons bien la définition des acides et des bases, nous voyons que

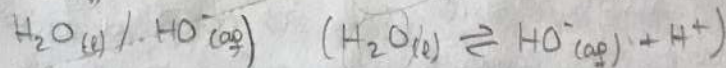
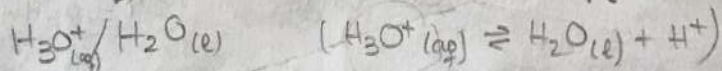


$A^- \rightarrow$  base car elle accepte un proton

Donc  $\rightarrow$  couple acido-basique, tout acide peut être associé à une base, qu'on appelle base conjuguée.

Le couple acido-basique s'écrit  $\rightarrow \frac{AH}{BH^+} / \frac{A^-}{B}$

Dans le cas de l'eau, elle joue un rôle particulier dans l'étude des solutions aqueuses. En effet, elle appartient à deux couples acido-basiques:



On dit alors que l'eau est une espèce amphotère (à la fois acide et base)

Nous avons vu que les acides ont tendance à céder des ions  $H^+$  et les bases ont tendance à en capter. On peut donc envisager un processus d'échange entre ces deux sortes d'espèces chimiques. Ce qui nous amène à la deuxième partie de cette leçon.



## 2. Réactions acido-basiques.

### 2.1. Définition générale.

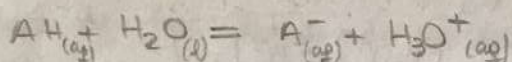
Une réaction acido-basique est un transfert de proton(s) entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple, pour former des espèces conjuguées.

Dans certaines réactions chimiques, le réactif limitant ne disparaît pas totalement à l'état final, on dit alors que la transformation chimique atteint un équilibre.

→ Alors, deux questions émergent: comment savoir dans quelle mesure se fait une réaction acido-basique, si elle sera quantitative ou non? et que se passe-t-il si l'une des espèces impliquées est l'eau? (cas typique dans l'organisme ou pollution des eaux.) **La ci nous étudions les solutions aqueuses.**

### 2.2. Réaction d'un acide avec l'eau. : Acide fort ou faible

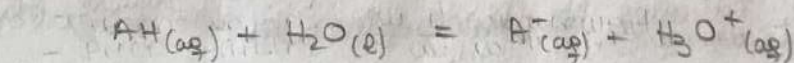
On considère un acide AH qu'on met en présence d'eau  $H_2O$ ; dans ce cas l'eau jouera nécessairement le rôle de base et on aura les couples suivants:  $AH/A^-$  et  $H_3O^+/H_2O$ . La réaction acido-basique s'écrira donc:



On remarque que la réaction libère des ions oxonium dans le milieu, donc l'ajout d'un acide dans l'eau fait diminuer le pH. On comprend aussi que plus l'avancement de la réaction est grand, plus le pH diminuera.

On peut alors distinguer deux grandes familles d'acide:

- Acide fort → acide qui donne lieu à une réaction totale ou plus exactement quasi-totale avec l'eau.



TEI

m

excès

0

0

TEF

0

excès

m

m

attention  
si on  
met nO  
non!

$$[H_3O^+] = \frac{n}{V}$$

En étant V le vol. total de la solution. Donc si C est la concentration initiale de l'acide fort, on a:

$$[H_3O^+] = C \text{ et alors } \boxed{pH = -\log C.}$$

Un exemple d'acide fort très commun est l'acide chlorhydrique  $HCl/Cl^-$ .

- Acide faible → acide qui donne lieu à des réactions seulement partielles (ou équilibrées) avec l'eau.

Pour comprendre ce qui se passe en solution dans le cas d'un acide faible, nous allons réaliser une nouvelle expérience. Lors de cette expérience, nous allons observer comment varie le pH lorsqu'on prend un acide faible et qu'on lui ajoute sa base conjuguée.



#### → 4ème expérience

- mesure d'une constante d'acidité par dosage pH-métrique.
- cette expérience portera sur le couple d'acide éthanoïque / éthanoate  
 $C = 0,2 \text{ mol/L}$   $\hookrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

$$\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)\right)$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{V_{A^-}}{V_{AH}} \quad \text{car}$$

$$[A^-] = \frac{m_{A^-}}{V_{A^-} + V_{AH}} = \frac{[A^-]_0 \cdot V_{A^-}}{V_{A^-} + V_{AH}}$$

$$[AH] = \frac{[AH]_0 \cdot V_{AH}}{V_{A^-} + V_{AH}}$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{[A^-]_0 \cdot V_{A^-}}{[AH]_0 \cdot V_{AH}}$$

Conclusion de l'expérience: le pH d'une solution aqueuse dans laquelle on introduit un acide faible peut s'écrire:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \rightarrow \text{Formule de Henderson.}$$

On appelle pKa l'ordonnée à l'origine précédemment trouvée.

pKa est défini  $\rightarrow \text{pKa} = -\log K_a$

Et on montre alors que

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

$$* \text{pKa} = \text{pH} - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \rightarrow \text{pKa} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \rightarrow$$

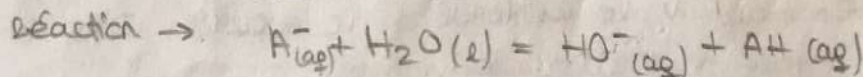
$$\text{pKa} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [A^-]}{[AH]}\right) \rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

$K_a \rightarrow$  constante d'acidité. Plus la valeur du  $K_a$  du couple est grande, plus l'acide réagit avec l'eau. Et alors le pKa est plus petit.

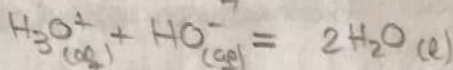
Dans le cas de l'eau  $\rightarrow K_a = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Exemple d'acide faible: l'acide éthanoïque, (l'acide méthanoïque, plus déprimé).

### 2.3. Réaction d'une base avec de l'eau.



La réaction libère des ions hydroxyde dans le milieu, ce qui va entraîner une diminution de la concentration d'ions oxonium présents en solution selon la réaction:



On peut donc en déduire que l'ajout d'une base dans l'eau fait augmenter le pH; en outre, on comprend bien que plus l'avancement sera grand, plus le pH augmentera.

De même que pour les acides, on peut distinguer deux types de bases:



- Bases fortes  $\rightarrow$  réaction quasi-totale avec de l'eau
- Bases faibles  $\rightarrow$  réaction avec de l'eau  $\rightarrow$  donne un équilibre

Exemple de base forte: la soude ( $\text{NaOH}$ )

" " " faible: l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , intervenant dans le couple

$$K_b = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \rightarrow K_b = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{et donc} \quad \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_b}$$

Dans ce cas, plus  $K_b$  est grand, plus la base réagit avec l'eau. Et le  $\text{pK}_b$  sera petit. On a une relation connue:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_b$ . Si  $\text{pK}_b$  est petit,  $\text{pK}_a$  sera grand.

$\rightarrow$  Afin de retenir tout ce qu'on vient de dire, on peut placer de façon graphique dans une échelle que l'on va appeler échelle de  $\text{pK}_a$ , tous les couples considérés. De cette façon on voit tout d'un coup d'oeil quels sont les acides forts/bases fortes et les acides faibles, bases faibles.

Dans ce cas, plus le  $K_b$  est grand, plus la base réagit avec l'eau. Et le  $\text{pK}_b$  sera petit. On a une relation:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_b$ . Si  $\text{pK}_b$  est petit,  $\text{pK}_a$  sera grand.

### 3. Variations et régulation du pH.

#### 3.1. Diagrammes de prédominance.

Partons de la formule de Henderson:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

On remarque que:

- Si  $[\text{A}^-] = [\text{AH}] \rightarrow$  alors  $\text{pH} = \text{pK}_a$ .

- Si  $[\text{A}^-] < [\text{AH}] \rightarrow$  alors  $\text{pH} < \text{pK}_a$ ;

- Si  $[\text{A}^-] > [\text{AH}] \rightarrow$  alors  $\text{pH} > \text{pK}_a$ .

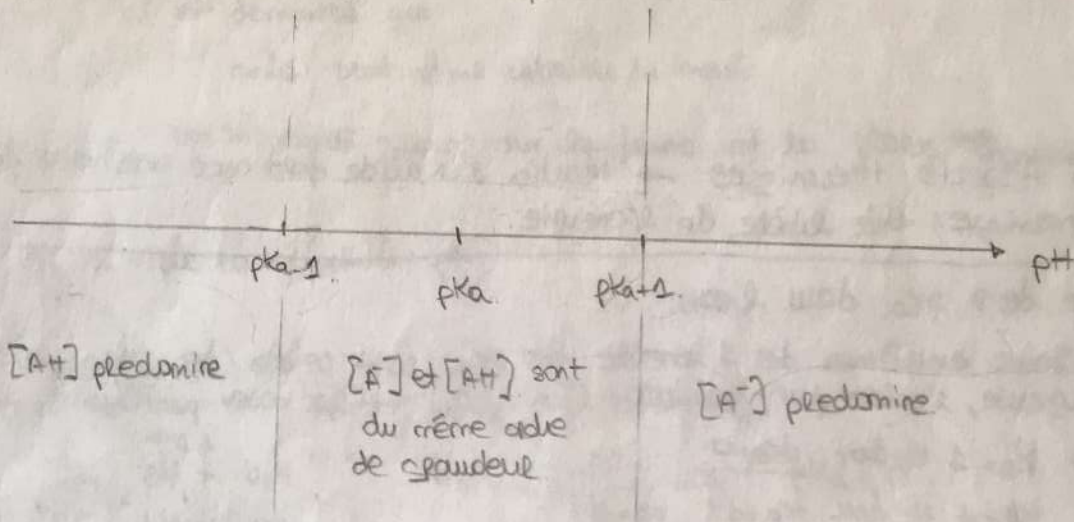
Il ne faut pas le faire.

convention.

Si  $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-] \rightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1$  l'acide est l'espèce prédominante dans la solution

Si  $[\text{A}^-] > 10[\text{AH}] \rightarrow \text{pH} > \text{pK}_a + 1$  la base est l'espèce prédominante dans la solution.

On peut tracer un diagramme de prédominance



Conséquence: en faisant varier le pH d'un milieu, on peut rendre majoritaire l'une ou l'autre espèce d'un couple acido-basique (ou l'inverse). Et alors, comment faire pour stabiliser le pH? Cela nous amène à la troisième et dernière partie de ce cours.

Comment faire pour stabiliser le pH d'un milieu?

### 3.2. Solutions tampon.

une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, que ce soit par ajout modéré d'un acide, une base ou par dilution.

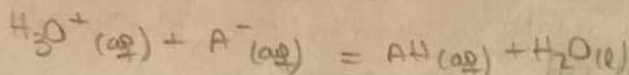
Comment fabriquer une telle solution?

une solution tampon est généralement obtenue en réalisant le mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A<sup>-</sup> à des concentrations voisines. Le couple acide/base est choisi de telle sorte que son pKa soit proche du pH de la solution qu'on souhaite obtenir.

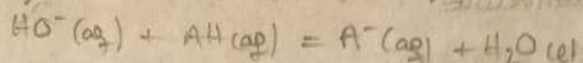
Fonctionnement:

formule de Henderson →  $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Un ajout d'acide au milieu suscite la réaction stabilisante:



on consomme les ions oxonium éventuellement ajoutés dans le milieu. De même un ajout de base entraîne la réaction stabilisante:



Dans les deux cas, si la quantité d'acide fort ajoutée ou de base forte ajoutée est inférieure aux quantités d'acide HA ou de base A<sup>-</sup> initiales, alors les concentrations [AH] et [A<sup>-</sup>] varient peu, ce qui entraîne une faible variation du pH.

→ Expérience?

020 → Aspects thermiques. → réaction d'un acide fort avec une base forte → exothermique; elle libère de l'énergie.

\* Échelle des pKa dans l'eau:

des valeurs extrêmes de l'échelle des pKa sont celles des pKa des couples de l'eau. En sol. aqueuse, l'acide pur fort est l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  et la base plus forte, l'ion  $\text{OH}^-(\text{aq})$ .

→  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$   $K_a = 1$  et donc  $\text{pKa} = 0$

→  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$   $K_b = 1$  et donc  $K_a = 14$ ;  $\text{pKa} = 14$

	↑ pKa		
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^-$	(14)
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	(9,24)
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	(4,76)
	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	(3,20)
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	(0)
ACIDE			
plus forts ↓			
			↑ plus fortes
			BASES



$\text{CO}_2$  dissous et  $\text{HCO}_3^-$

acidité du  $\text{CO}_2 \rightarrow$  pannes  
colorées l'écrit (protéine  $\rightarrow$  hémoglobine  
qui transporte le  $\text{CO}_2$ ).



dioxyde de carbone / ion hydrogencarbonate  
(acide carbonique)

On fait un effort physique  $\rightarrow$  nos muscles ont besoin de glucose et de dioxygène. (métabolisme basal)  
Si l'effort est très grand et le dioxygène n'est pas suffisant, de l'acide lactique est créé dans le milieu musculaire.  
Cet acide va passer dans le sang.  
Ça va rendre le milieu plus acide, l'acide lactique va réagir avec l'ion hydrogencarbonate pour créer du  $\text{CO}_2$ .  
Du coup ça c'est un mécanisme de régulation du pH, et ensuite le  $\text{CO}_2$  qui est dissous, on peut l'éliminer à travers l'hémoglobine qui transporte le  $\text{CO}_2$  vers les pannes (on l'élimine grâce à la respiration).

Pour comprendre ce sont les acides et les bases,

donc leçon que je vais vous présenter aujourd'hui traite des acides et des bases.

$\rightarrow$  mais allons d'abord parler d'un terme dont nous avons vu...

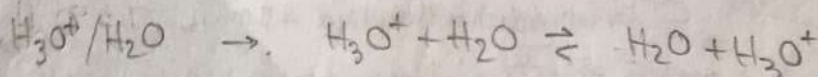
Relation directe entre les acides, les bases et le pH.

il est démontré que

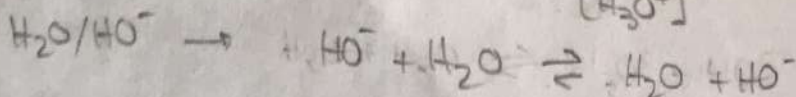
cela peut même entraîner la mort.

conséquences graves sur la faune et la flore marine.

on va voir ce qu'est le pH.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1. \quad pK_a = 0.$$



$$K_b = 1 \rightarrow pK_b = 0 \rightarrow pK_a = 14.$$



## Indicateurs colorés

- zone de virage
- Rouge de méthyle  $\rightarrow \sim 4-5$
  - bleu de bromothymol  $\rightarrow \sim 5,5-7,5$
  - phénolphthaleïne  $\rightarrow \sim 7-8$

## Acides forts

Acide chlorhydrique (HCl)  
Acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)  
Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

## Bases fortes

Oxide de sodium (NaOH)  
soude  
Oxide de potassium (KOH)

## Acides faibles

Acide éthanoïque  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>COOH  
(acide acétique)  
Acide sulfureux  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
Acide carbonique  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

## Bases faibles

Amoniac NH<sub>3</sub>  
Acide chlorhydrique CH<sub>3</sub>COOH

Polycacides  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acide sulfurique)

Polycases  $\rightarrow$

## Mesure du pH

pH mètre  $\rightarrow$  voltmètre (mesure d'un potentiel) différence de potentiel entre deux électrodes qui va être transformé en pH.

Il faut étalonner  $pH = aV + b$ .

Il faut essayer d'étalonner près de la zone dans laquelle on va travailler.

Électrodes  $\rightarrow$  électrode de référence et électrode de verre.  
sensible à (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

potentiel fixe grâce soit la solution calomel (mercure) de plus on peut la remplacer par AgCl.

des électrodes de verre  $\rightarrow$  il faut les maintenir humides conservés dans une solution aqueuse.

- électrode simple  $\rightarrow$  de l'eau simple
- électrode combinée  $\rightarrow$  KCl.

## activité

$$a_{H_3O^+} = \gamma_{H_3O^+} \times [H_3O^+]$$

$\gamma_{H_3O^+} < 1$

$C^0$   $\rightarrow$  concentration standard  $\rightarrow 1 \text{ mol/L}$

$$\log \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

$\downarrow$   
charge de l'ion

$$I = 0,5 \sum C_i z_i^2$$

$\rightarrow$  somme des ions.