



© 2000 Université de Liège
Section de Chimie
Groupe Transition
<http://www.ulg.ac.be/grptrans>

Conditions d'utilisation des versions électroniques des modules de chimie

Vous pouvez:

- consulter les versions électroniques sur un ou plusieurs ordinateurs
- imprimer un ou plusieurs modules pour une distribution en classe en mentionnant l'origine du didacticiel
- distribuer gratuitement un ou plusieurs fichiers PDF ou ZIP complets et sans modification à d'autres personnes

Vous ne pouvez pas:

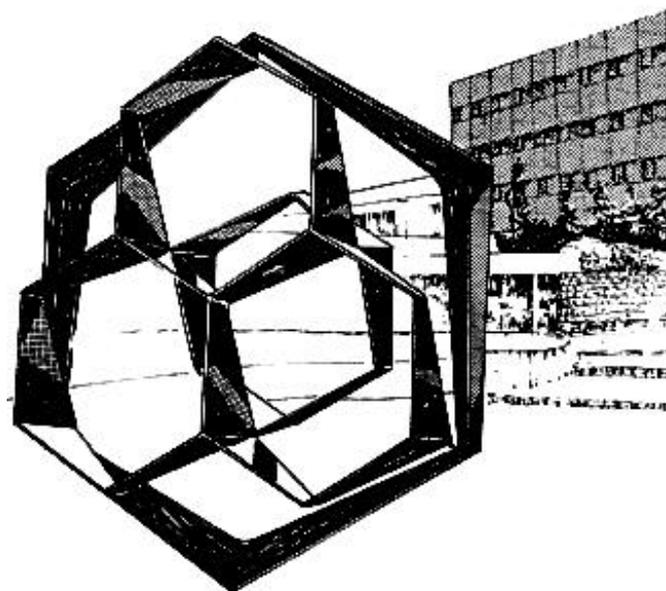
- modifier ou traduire un module
- enlever ou modifier les logos ou les copyrights
- recopier entièrement ou partiellement un module pour l'inclure dans un autre projet
- mettre à disposition les versions électroniques des modules sur un autre site internet
- inclure les fichiers ZIP ou PDF dans un projet commercial (p.ex. un CD-ROM d'un périodique) sans autorisation écrite préalable du Groupe Transition

Responsable administratif:
André Cornélis
Université de Liège
Institut de Chimie B6
Sart-Tilman
B 4000 Liège (Belgique)
Fax: +32-4-3664738
Email: Andre.Cornelis@ulg.ac.be

Université de Liège
Section de Chimie

Remédiation chimie :

**G. KROONEN
R. CAHAY
A. CORNÉLIS
V. COLLIGNON
B. LEYH
R. WUYTACK**



**LES ACIDES ET LES BASES
EN SOLUTION AQUEUSE
(version « générale »)**

Année académique 2000-2001

Dépôt légal : D/2000/0480/22

Prérequis : Pour aborder ce module, vous devez être capable:

- d'écrire les équations de dissociation des électrolytes forts dans l'eau, (Module : « La dissociation des électrolytes forts en solution aqueuse ») ;
- de maîtriser la nomenclature des substances inorganiques et des principales fonctions organiques (Modules : - « Fonctions et nomenclature en chimie inorganique » - « Organisation des molécules organiques : les fonctions ») ;
- d'écrire la constante d'équilibre relative à une réaction ;
- d'utiliser les logarithmes en base 10.

Objectifs : Au terme de ce module, vous serez capable:

- d'identifier, dans une liste donnée, les acides et les bases selon Brønsted ;
- de reconnaître et de compléter des couples acide-base ;
- d'écrire et de compléter une réaction acide-base selon Brønsted ;
- d'écrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, ainsi que l'expression de la constante d'autoprotolyse, dont la valeur à 25°C sera connue ;
- d'écrire la constante d'acidité K_a , ainsi que la constante de basicité K_b d'un couple acide-base ;
- de calculer la constante de basicité K_b d'une base, à partir du K_a de l'acide conjugué ;
- de comparer les forces de différents acides et de différentes bases et de les classer, à partir de la table des K_a ;
- de définir le coefficient d'ionisation α d'un acide ou d'une base ;
- d'expliquer l'influence de la dilution sur le degré d'ionisation α d'un acide ou d'une base faible (règle de dilution d'Ostwald).

PLAN

1. Evolution des notions d'acide et de base

- 1.1. Introduction
- 1.2. Les acides et les bases selon Arrhenius
- 1.3. Les acides et les bases selon Brønsted

2. Couples acide-base

- 2.1. Acides et bases conjugués
- 2.2. Des couples particuliers : a) les couples de l'eau
b) les couples des ampholytes
- 2.3. La réaction acide-base
Un cas particulier : l'autoprotolyse de l'eau
La constante d'autoprotolyse ou produit ionique de l'eau: K_w et pK_w

3. pH de l'eau pure et des solutions aqueuses

4. Force des acides et des bases

- 4.1. Constante d'acidité K_a
- 4.2. Relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée
- 4.3. Classement des couples acide-base
- 4.4. Echelle et table des constantes d'acidité K_a (pK_a)
- 4.5. Coefficient d'ionisation (de dissociation) d'un acide ou d'une base faible
Pourcentage d'ionisation (de dissociation)

1. Evolution des notions d'acide et de base

1.1. Introduction

Le terme acide nous est familier : on parle de pluies acides, de sols acides, de l'acidité du suc gastrique. Les citrons contiennent entre autres de l'acide citrique et de l'acide ascorbique. L'aspirine est le nom commercial de l'acide acétylsalicylique. Certains détergents ménagers contiennent un acide, qui peut être de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, de l'acide citrique.

Par contre, le terme base n'est guère utilisé que par les chimistes, même si on trouve des substances basiques dans des produits ménagers comme le débouche évier (qui contient de l'hydroxyde de sodium solide ou dissous), dans des produits de nettoyage (à l'ammoniac), dans des matériaux (la chaux). On en trouve également dans des médicaments sous la désignation d'antiacides. Ceux-ci sont utilisés pour combattre l'hyperacidité gastrique. Dans ces conditions, l'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et l'hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qu'ils contiennent réagissent avec l'acide chlorhydrique HCl du suc gastrique.

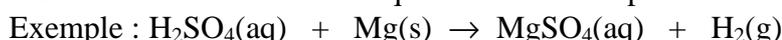
Les concepts d'acide et de base ont évolué au cours des siècles.

- Jusqu'à la fin du 18^e siècle, on se contentait de quelques propriétés observables pour les distinguer. Les définitions d'acide et de base étaient purement opérationnelles.

ACIDES	BASES
<ul style="list-style-type: none">. Substances au goût aigre, piquant. <p>Par exemple, le vinaigre est une solution d'acide acétique (éthanoïque)</p> <ul style="list-style-type: none">. Les acides font virer la teinture de tournesol au rouge.. Les acides réagissent avec les bases pour former des sels.. Les acides réagissent avec les carbonates en produisant du $\text{CO}_2(\text{g})$. Les acides réagissent avec certains métaux (Mg, Zn, ...) avec formation de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.	<ul style="list-style-type: none">. Substances caustiques, au goût amer. <p>Les solutions aqueuses de bases sont reconnaissables à leur consistance visqueuse, savonneuse.</p> <p>Par exemple, la soude caustique, NaOH, la potasse caustique (KOH)</p> <ul style="list-style-type: none">. Les bases font virer la teinture de tournesol au bleu.. Les bases réagissent avec les acides pour former des sels. <p>. NB. Remarquons que certaines bases réagissent avec des métaux comme le zinc, dont les hydroxydes sont amphotères :</p> $2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

- Les observations faites par Liebig (1838), lors de l'étude de l'action des acides sur les métaux, l'amènent à proposer une définition plus conceptuelle des acides :

" Un acide est une substance qui contient un ou plusieurs H remplaçables par un métal "



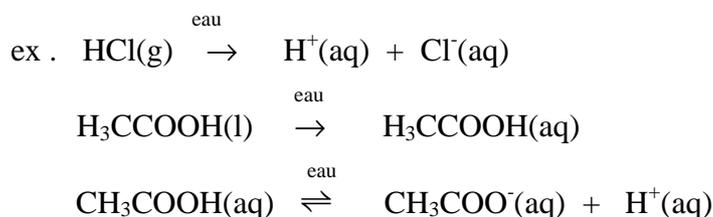
Il ne peut pas proposer de définition parallèle pour les bases. Pour lui, celles-ci sont toujours considérées comme des substances qui neutralisent des acides pour former des sels.

1.2. Les acides et les bases selon Arrhenius

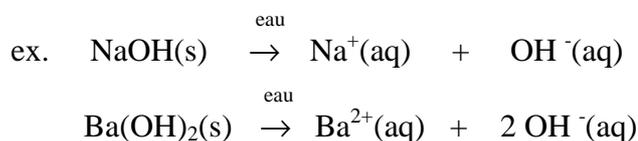
- A la fin du XIXe siècle, Svante ARRHENIUS étudie la conduction du courant électrique par les solutions aqueuses. Il observe que les solutions de sels, d'acides et de bases conduisent le courant.

Il énonce sa « théorie des ions » (1884), ce qui l'amène à proposer les définitions suivantes pour les acides et les bases :

" Un acide est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions H^+ "



" Une base est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions OH^- "

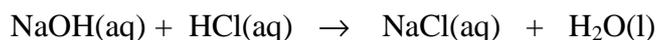


Lorsqu'on ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH à une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl, additionnée de quelques gouttes de teinture de tournesol (rouge), on observe, à un moment donné, le virage de l'indicateur du rouge au bleu.

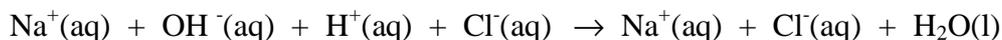
Si on recommence en mélangeant les mêmes volumes de solutions d'hydroxyde de sodium et de chlorure d'hydrogène, sans ajouter d'indicateur coloré, puis qu'on évapore la solution résultante, on obtient des cristaux blancs de chlorure de sodium, NaCl.

La réaction de l'acide avec la base donne lieu à la formation d'un sel et d'eau.

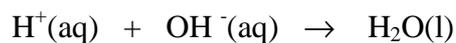
L'équation globale de mise en œuvre est donc :



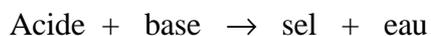
Comme NaOH et HCl sont des électrolytes forts, l'équation ionique doit s'écrire :



En ne tenant pas compte des ions spectateurs, on obtient l'équation :



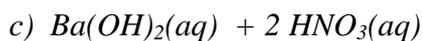
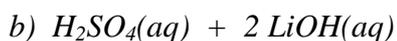
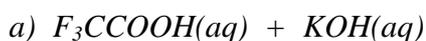
Selon Arrhenius, la réaction d'un acide avec une base est appelée réaction de neutralisation et peut se résumer comme suit :



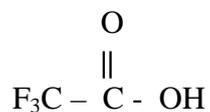
Question 1

Complétez et équilibrez les équations de mise en œuvre et ionique correspondant aux réactions quantitatives de neutralisation ci-dessous.

Les substances envisagées sont des électrolytes forts, suffisamment solubles dans l'eau.

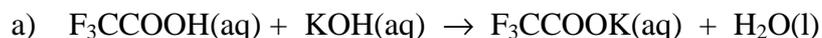


NB. F_3CCOOH est l'acide trifluoroacétique, de structure

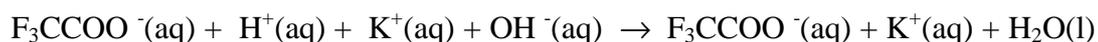


Réponse 1

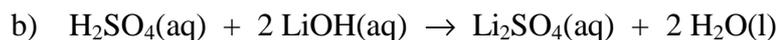
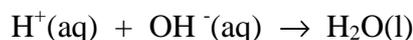
Un acide + une base \rightarrow un sel + eau



Comme F_3CCOOH , KOH et le sel dérivé sont des électrolytes forts, on peut écrire l'équation ionique :

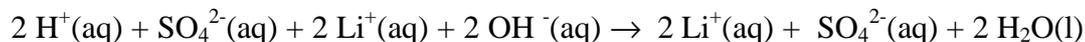


En supprimant les ions spectateurs présents dans les 2 membres de l'équation, on obtient l'équation ionique nette :

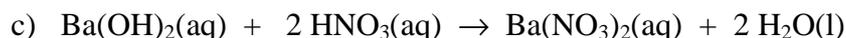


LiOH et Li_2SO_4 sont des électrolytes forts.

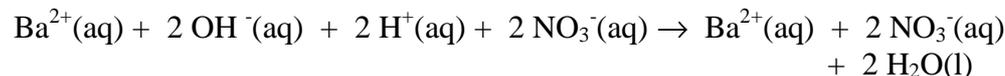
En présence d'une quantité suffisante de base forte comme LiOH , H_2SO_4 libère ses deux ions H^+ ; on écrira donc l'équation ionique :



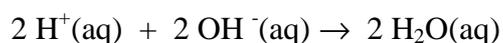
L'équation ionique nette est :



Comme $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HNO_3 et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sont des électrolytes forts, on peut écrire l'équation ionique :



L'équation ionique nette est :

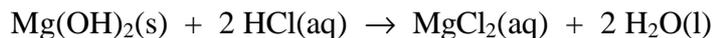
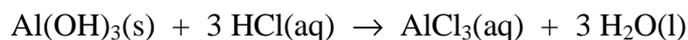


Question 2

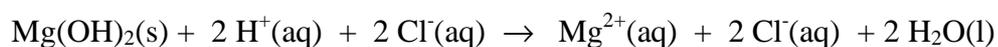
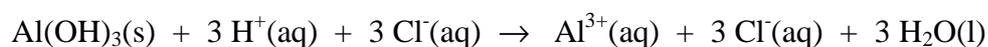
Un médicament antiacide est constitué d'un mélange d'hydroxyde d'aluminium, $Al(OH)_3$, et d'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, qui sont des solides très peu solubles. Complétez et équilibrez les équations correspondant aux réactions quantitatives de neutralisation de l'acide chlorhydrique, HCl , du suc gastrique, par les hydroxydes contenus dans ce médicament.

Réponse 2

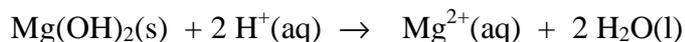
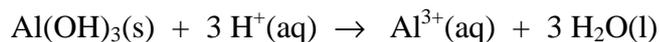
Si on considère les réactions quantitatives de neutralisation de l'hydroxyde d'aluminium solide et de l'hydroxyde de magnésium solide avec la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, HCl(aq), on peut écrire :



Comme HCl est un électrolyte fort, on peut écrire l'équation ionique :



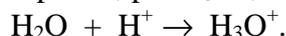
Les équations ioniques nettes sont :



Remarque : La réaction acide-base selon Arrhenius est quantitative, c'est-à-dire essentiellement complète étant donné la formation d'eau ; celle-ci constitue la force motrice de la réaction.

Les définitions des acides et des bases selon Arrhenius se sont rapidement avérées insuffisantes, entre autres pour les raisons suivantes.

- Elles se limitent aux solutions aqueuses.
- L'ion H^+ n'existe pas dans l'eau. En effet, les cations H^+ , vu leur petite taille, interagissent fortement avec les molécules polaires d'eau et forment des entités stables, souvent représentées, pour simplifier, par H_3O^+ , ce que résume l'équation :



En solution aqueuse, l'ion H^+ libre n'existant pas, on écrira généralement H_3O^+ ou $H^+(aq)$.

- Des vapeurs d'ammoniac, NH_3 , font virer un papier imprégné de teinture de tournesol au bleu. L'ammoniac a donc des propriétés communes avec celles des bases d'Arrhenius, alors que sa molécule ne contient pas d'oxygène ni, à fortiori, de groupement OH.

1.3. Les acides et les bases selon Brønsted

Face aux insuffisances de la théorie d'Arrhenius, on a tenté de généraliser les notions d'acide et de base.

En 1923, Johannes Nicolaus BRØNSTED au Danemark et Thomas Martin LOWRY en Angleterre proposent un nouveau modèle des acides et des bases, et de la réaction acide-base, après avoir examiné de nombreuses réactions acide-base dans différentes conditions expérimentales (dans l'eau ou d'autres solvants, en phase gazeuse...). L'idée essentielle de leurs conclusions, qu'on désigne sous le nom simplifié de « théorie de Brønsted » est qu'au cours des réactions acide-base, il y a transfert d'ion H^+ . Remarquons qu'un ion H^+ n'est rien d'autre qu'un proton.

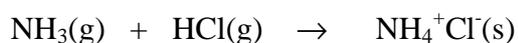
Illustrons ce concept par la réaction entre $NH_3(g)$ et $HCl(g)$.

- Un papier imbibé de teinture de tournesol, placé dans les vapeurs de NH_3 qui émanent d'un flacon contenant une solution aqueuse concentrée d'ammoniac, vire au bleu.
- Un papier imbibé de teinture de tournesol, placé dans les vapeurs de HCl qui émanent d'un flacon contenant une solution aqueuse concentrée de chlorure d'hydrogène HCl , vire au rouge.
- Lorsqu'on rapproche les goulots des deux flacons, contenant respectivement les solutions concentrées de NH_3 et de HCl , il y a formation de fumées blanches.

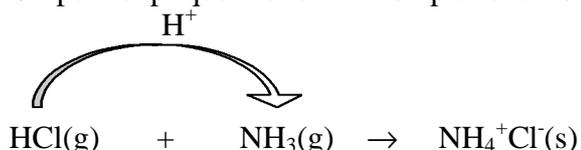
On peut interpréter ces observations comme suit :

- les vapeurs de NH_3 ont un caractère basique, puisqu'elles font virer la teinture de tournesol au bleu ;
- les vapeurs de HCl ont un caractère acide, puisqu'elles font virer la teinture de tournesol au rouge ;
- la réaction de $HCl(g)$ avec $NH_3(g)$ donne des fumées blanches dont l'analyse chimique révèle qu'elles sont formées de particules solides en suspension dans l'air, de formule NH_4Cl .

En résumé, l'ammoniac NH_3 et le chlorure d'hydrogène HCl réagissent, à l'état gazeux, et forment le solide ionique $NH_4^+Cl^-$:



On peut expliquer cette réaction par le transfert d'un proton H^+ de HCl à NH_3

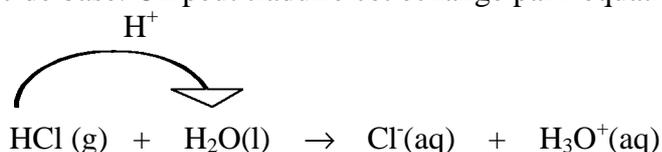


Brønsted et Lowry ont ainsi proposé une définition plus générale des acides et des bases :

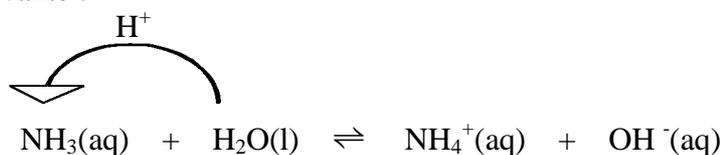
- Un acide est une espèce chimique capable de libérer un ion H^+ ou proton, ce que résume l'équation : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
- Une base est une espèce chimique capable de fixer un ion H^+ ou proton, ce que résume l'équation : $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$
- Une réaction acide-base est une réaction de transfert de proton H^+ d'un acide à une base, ce que résume l'équation : $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$

Comme, dans ce module, nous nous limitons aux réactions en solution aqueuse, nous considérerons essentiellement le comportement des acides et des bases dans l'eau.

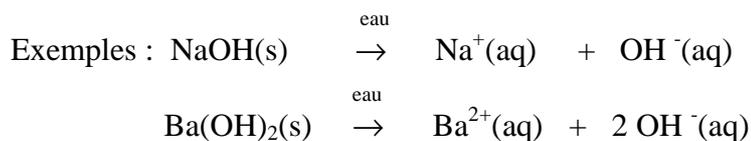
- Lorsqu'on dissout un acide dans l'eau, par exemple, HCl, le proton libéré par l'acide ne reste pas libre, il est cédé à une molécule d'eau, qui joue le rôle d'accepteur d'ion H^+ , donc de base. On peut traduire cet échange par l'équation suivante :



- Lorsqu'on introduit une base dans l'eau, par exemple l'ammoniac NH_3 , on observe la formation d'ions ammonium NH_4^+ ; le proton fixé par la base ne peut provenir que d'une molécule d'eau, qui dans ce cas joue le rôle de donneur d'ion H^+ , donc d'acide selon Brønsted. On traduit cet échange d'ion H^+ au sein de la solution aqueuse par l'équation suivante :



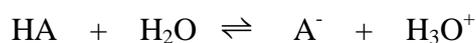
Dans les solutions d'hydroxydes métalliques, ce sont les ions OH^- qui sont responsables du caractère basique. En effet, les hydroxydes métalliques solubles dans l'eau sont des électrolytes forts et leur dissociation dans l'eau est dès lors totale :



Les ions métalliques alcalins et alcalino-terreux, tels ceux rencontrés dans les deux exemples précédents (Na^+ , Ba^{2+}) n'interviennent pas dans les réactions acide-base en milieu aqueux. Seuls les ions hydroxydes OH^- déterminent le caractère de la solution.

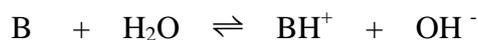
En résumé, on peut dire, qu'en solution aqueuse :

- **un acide HA** est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ à une molécule d'eau, selon l'équation :



Cette réaction conduit à la formation d'ions H_3O^+ responsables du caractère acide de la solution.

- **une base B** est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ d'une molécule d'eau, selon l'équation .



Cette réaction conduit à la formation d'ions OH^- responsables du caractère basique de la solution.

- **l'eau**, comme solvant, peut jouer le rôle d'acide ou de base :
 - en présence d'un acide, H_2O est un accepteur de H^+ , donc une base ;
 - en présence d'une base, H_2O joue le rôle de donneur de H^+ , donc d'acide ;

l'eau est un ampholyte.

Les définitions des acides et des bases selon Brønsted ne se limitent pas aux molécules neutres.

Des ions peuvent aussi se comporter comme des acides et des bases en solution aqueuse.

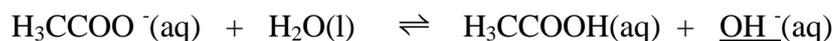
C'est pourquoi, dans la théorie de Brønsted, les sels ne constituent pas des cas particuliers. En effet, lors de leur dissolution dans l'eau, les sels solubles se dissocient totalement et il suffira d'envisager le caractère acide-base des ions libérés.

Exemple 1 : Une solution d'acétate (éthanoate) de sodium, H_3CCOONa , possède un caractère basique. Pourquoi ?

- L'acétate de sodium est un sel soluble dans l'eau, donc il est totalement dissocié :



- Les cations Na^+ ne réagissent pas avec l'eau, tandis que les ions acétate réagissent avec l'eau selon la réaction :



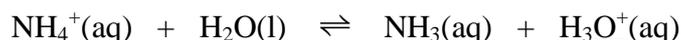
La solution a donc un caractère basique.

Exemple 2 : Une solution de chlorure d'ammonium, NH_4Cl a un caractère acide. Pourquoi ?

- NH_4Cl est un sel soluble dans l'eau, donc il y est totalement dissocié :



- Les ions ammonium, NH_4^+ , réagissent avec l'eau, selon l'équation :



Par contre, la réaction des ions chlorure Cl^- avec l'eau n'est pas observée. En effet, HCl est un acide fort totalement ionisé en solution aqueuse. La réaction inverse ($\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}^-$) n'a pas lieu, de la même manière que les ions Na^+ ne réagissent pas avec l'eau.

La solution a donc un caractère acide.

Généralisation :

Comportement des acides dans l'eau	Comportement des bases dans l'eau
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ou $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ou $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

Questions

3. Dans la liste suivante, identifiez les acides selon la définition de Brønsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse



4. Dans la liste suivante, identifiez les bases selon la définition de Brønsted. Pour celles-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse.

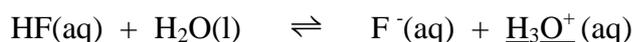
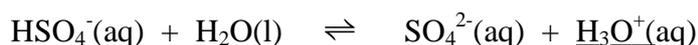
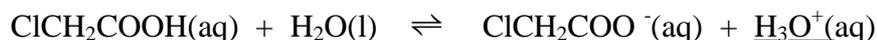


5. Une solution obtenue par dissolution de sulfure de sodium Na_2S solide dans l'eau a un caractère basique. Justifiez.
6. Une solution obtenue par dissolution de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 solide dans l'eau a un caractère acide. Justifiez.
7. Quelles sont les espèces qui proviennent de la dissolution en solution aqueuse des substances suivantes : HClO_4 - NaOH - H_3CCOOK ?
Ce sont des électrolytes forts.

Réponse 3

Un acide selon Brønsted est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ . Seules les espèces contenant de l'hydrogène libérable sous forme de proton sont des acides. Dès lors, seuls $ClCH_2COOH$, HSO_4^- et HF sont des acides, car $NaOH$ se dissociera en ions Na^+ et OH^- ; OH^- étant un accepteur de proton.

Les équations des réactions des acides avec l'eau au sein de la solution aqueuse sont :



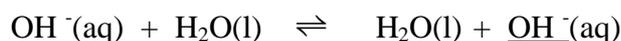
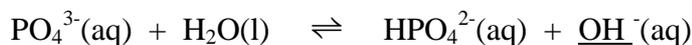
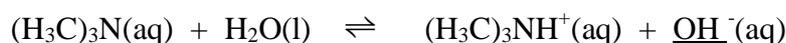
Réponse 4

Une base est une espèce chimique capable de fixer un proton H^+ .

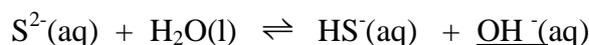
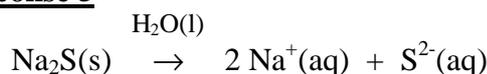
$(H_3C)_3N$ (une amine, la triméthylamine), PO_4^{3-} et OH^- sont seuls susceptibles d'accepter un proton.

HNO_3 et H_2S sont des acides, car susceptibles de donner un proton.

Les équations des réactions des bases avec l'eau au sein de la solution aqueuse sont :

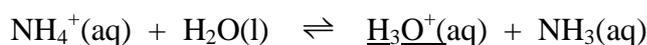


Réponse 5



Les ions Na^+ ne réagissent pas avec l'eau. Le milieu devient donc bien basique.

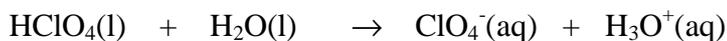
Réponse 6



Les ions NO_3^- ne réagissent pas avec l'eau. Le milieu devient bien acide.

Réponse 7

a) HClO_4 est un acide fort, qui existe sous forme de liquide instable.



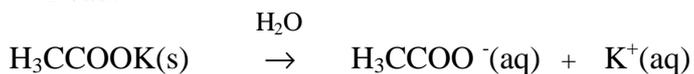
Les espèces présentes sont : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$.

b) NaOH est une base forte.

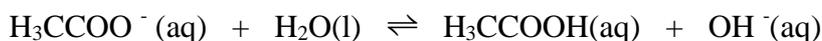


Les espèces présentes sont : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$.

c) H_3CCOOK est un sel, donc un électrolyte fort. De plus, il est extrêmement soluble dans l'eau.



H_3CCOO^- peut accepter un proton et jouer le rôle de base :



Les ions K^+ ne réagissent pas avec l'eau.

Les espèces présentes sont : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_3\text{CCOOH}(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{CCOO}^-(\text{aq})$, $\text{K}^+(\text{aq})$.

2. Couple acide – base

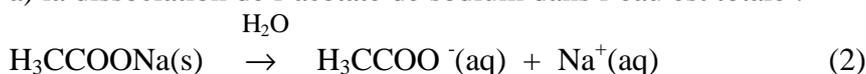
2.1. Acide et base conjuguée

Lorsqu'on dissout de l'acide acétique (éthanoïque) dans l'eau, on observe la réaction suivante :

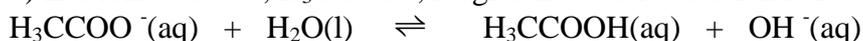


Par contre, lorsqu'on dissout de l'acétate de sodium dans l'eau, la solution devient basique. Pourquoi ?

a) la dissociation de l'acétate de sodium dans l'eau est totale :



b) Les ions acétates, H_3CCOO^- , réagissent avec l'eau selon la réaction :



Si on considère l'équation (1),

- pour la réaction directe (de gauche à droite) :

H_3CCOOH	= donneur de H^+
	= acide 1
H_2O	= accepteur de H^+
	= base 2

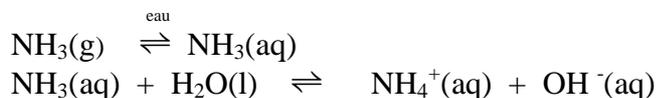
- pour la réaction inverse (de droite à gauche) :

H_3CCOO^-	= accepteur de H^+
	= base 1
H_3O^+	= donneur de H^+
	= acide 2

La perte d'un proton par l'acide H_3CCOOH conduisant toujours à la base H_3CCOO^- , on dit que : H_3CCOO^- est la base conjuguée de l'acide H_3CCOOH .

La base conjuguée d'un acide est l'espèce formée lorsque l'acide a cédé un proton H^+ et un seul.

De la même manière, lorsqu'on dissout de l'ammoniac gazeux dans l'eau,



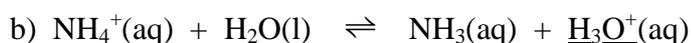
- pour la réaction directe : NH_3 = accepteur de H^+ = base 2
 H_2O = donneur de H^+ = acide 1

- pour la réaction inverse : NH_4^+ = donneur de H^+ = acide 2
 OH^- = accepteur de H^+ = base 1

NH_4^+ est bien l'acide conjugué de la base NH_3

En effet, si on dissout du chlorure d'ammonium dans l'eau, la solution devient acide. Pourquoi ?

a) La dissociation du sel dans l'eau est totale :



L'acide conjugué à une base est l'espèce formée lorsque la base a accepté un proton H^+ et un seul.

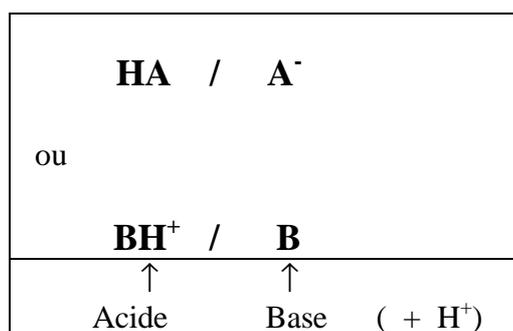
En résumé.

A tout acide HA est associée une base conjuguée A^-

A toute base B est associé un acide conjugué BH^+

Un couple acide-base est l'ensemble formé par l'acide et la base conjugués.

Les notations les plus fréquemment rencontrées sont:



NB : Par convention, on indique toujours la forme acide en premier lieu.

Questions

8. Ecrivez les acides conjugués des bases suivantes : HSO_4^- - NH_3 - OH^- - O^{2-}
 HCOO^- - CN^-

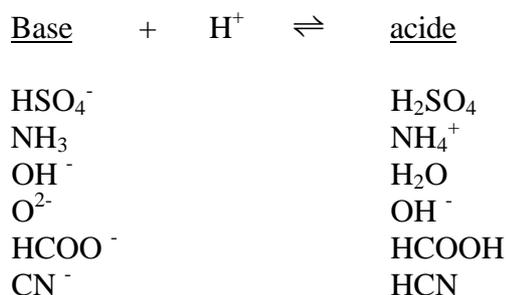
9. Ecrivez les bases conjuguées des acides suivants : HBr - H_3O^+ - HS^-
 ClCH_2COOH - HPO_4^{2-}

10. Complétez les couples acide-base suivants :

NH_4^+	/
	/ OH^-
	/ S^{2-}
HCOOH	/
	/ ClO^-
H_3PO_4	/

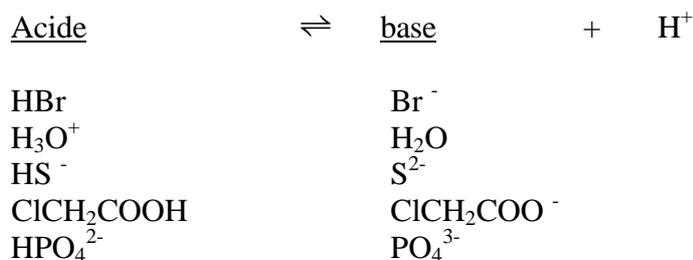
Réponse 8

Les acides conjugués sont obtenus en ajoutant un ion H^+ aux bases correspondantes :



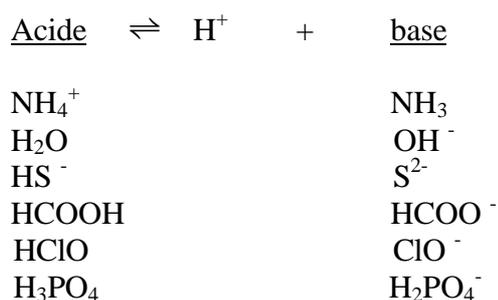
Réponse 9

Pour trouver les bases conjuguées, il suffit d'enlever un ion H^+ à l'acide correspondant :



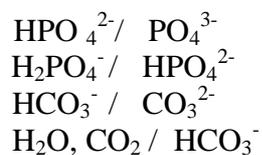
Réponse 10

Les couples acide-base sont obtenus en ajoutant (en retirant) un ion H^+ à la base (à l'acide) du couple:



Réponse 11

Les couples acide-base sont : acide base



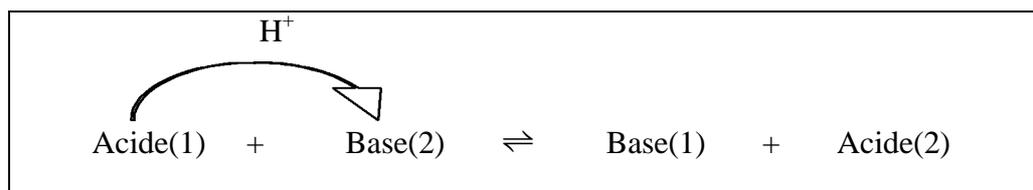
On se rend bien compte que HPO_4^{2-} et HCO_3^- peuvent jouer soit le rôle d'acide, soit le rôle de base : ce sont des ampholytes.

Notons que l'acide H_2CO_3 est instable, il se dissocie en H_2O et CO_2 . C'est pourquoi on écrit le couple $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ et non $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$.

2.3. La réaction acide-base

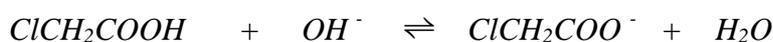
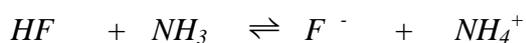
La notion de couple acide-base permet d'affiner la définition d'une réaction acide-base selon Brønsted.

Une réaction acide-base est une **réaction de transfert de H^+** , de l'acide d'un couple (1) à la base d'un couple (2).

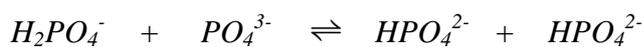
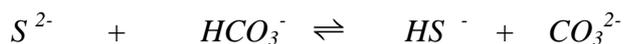


Questions

12. Dans les réactions suivantes, identifiez les couples acide-base et, par une flèche, indiquez le transfert de H^+ :



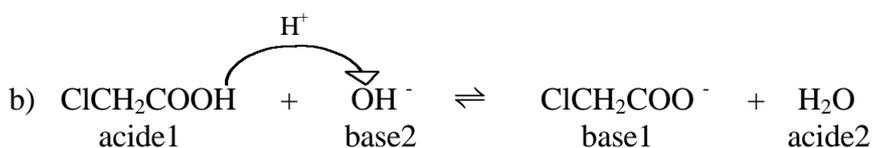
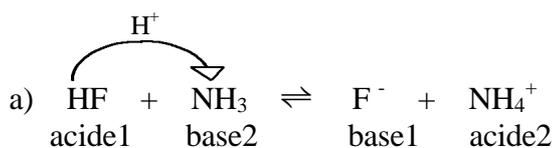
13. Dans les réactions suivantes, identifiez les couples acide-base :



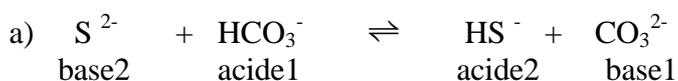
14. Complétez les réactions acide-base suivantes, sachant que ces réactions sont quantitatives. Notez les couples acide-base.



Réponse 12

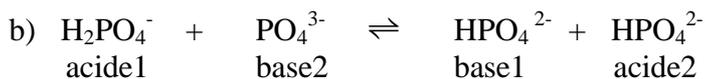


Réponse 13



HCO_3^- est l'espèce conjuguée à CO_3^{2-} ; c'est un donneur de proton, donc un acide.

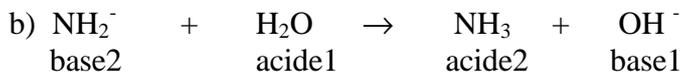
S^{2-} est l'espèce conjuguée à HS^- , c'est un accepteur de proton, donc une base.



H_2PO_4^- est l'espèce conjuguée à HPO_4^{2-} , c'est un donneur de proton, donc un acide.

PO_4^{3-} est l'espèce conjuguée à HPO_4^{2-} ; c'est un accepteur de proton, donc une base.

Réponse 14



Une réaction acide-base particulière : l'AUTOPROTOLYSE de l'eau

Lorsqu'on étudie quelques propriétés de l'eau, on observe que :

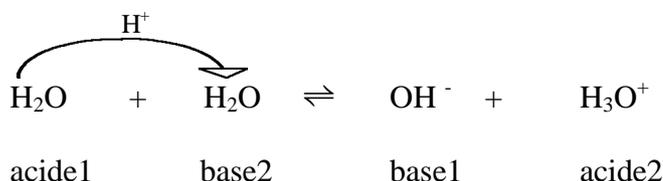
1. l'eau pure est très faiblement conductrice du courant (1 seule molécule sur 555.10^6 est dissociée en ions à 25°C);
2. l'eau pure est un milieu électriquement neutre, ce qui signifie que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Ces observations peuvent s'interpréter comme suit :

- L'eau est un ampholyte (ou est une substance amphiprotique), c'est-à-dire que les molécules d'eau peuvent jouer le rôle d'acide et de base. Les molécules d'eau peuvent donc échanger des protons entre elles.

La réaction inverse peut aussi avoir lieu, puisque OH^- est une base et H_3O^+ un acide.

Par conséquent, l'équilibre suivant existe dans l'eau :



Cet équilibre, appelé autoprotolyse de l'eau, est caractérisé par une constante d'équilibre

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (1)$$

- On peut considérer que, dans les solutions aqueuses diluées, la concentration molaire en eau est une constante. Elle vaut :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g.L}^{-1}}{18,02 \text{ g.mol}^{-1}} = 55,49 \text{ mol/L}$$

$$\text{D'où, } K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{Constante} = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Cette constante d'équilibre, K_w (pour K_{water}) est appelée constante d'autoprotolyse de l'eau ou produit ionique de l'eau.

NB : Le produit ionique se note aussi K_e (pour K_{eau}) ou K_{AP} (pour $K_{\text{autoprotolyse}}$).

A 25°C , les concentrations molaires des ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure sont identiques et valent $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Dès lors, le produit ionique K_w vaut :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

On utilise aussi très fréquemment pK_w qui correspond au logarithme en base 10 de K_w , changé de signe :

$$pK_w = - \log K_w$$

A 25°C, $pK_w = - \log 1,0 \cdot 10^{-14} = 14,00$

Ces considérations entraînent les conséquences suivantes :

- a) K_w étant une constante d'équilibre, sa valeur ne varie qu'avec la température.
 - b) Dans toutes les solutions aqueuses, à 25°C, quelle que soit la nature des solutés dissous, le produit des concentrations des ions H_3O^+ et OH^- sera égal à $1,0 \cdot 10^{-14}$.
- Si on augmente, par exemple, la concentration des ions H_3O^+ en ajoutant un acide, la concentration des ions OH^- diminue.
 - Si on augmente la concentration des ions OH^- en ajoutant une base, la concentration des ions H_3O^+ diminue.
-

Question 15

Calculez les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure à $50^\circ C$, sachant que $pK_W = 13,3$.

Question 16

Indiquez si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse.

Une solution est neutre si - $[H_3O^+] = [OH^-]$

- $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ à toute température

- $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ à $25^\circ C$

Question 17

Sachant que la réaction d'autoprotolyse de l'eau est endothermique, comment varieront K_W et pK_W lorsque la température augmente ?

1) K_W diminue et pK_W augmente

2) K_W augmente et pK_W diminue

3) K_W augmente et pK_W augmente

4) K_W diminue et pK_W diminue

Cochez la bonne réponse.

Question 18

A $25^\circ C$, la concentration en ions H_3O^+ dans une solution aqueuse d'un acide vaut $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Que vaut la concentration en ions OH^- ?

Question 19

A $25^\circ C$, la concentration en ions OH^- dans une solution aqueuse de base vaut $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Que vaut la concentration des ions H_3O^+ ?

Réponse 15

Dans l'eau pure à 50°C, on a l'équilibre :



avec $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{W}}$

A 50°C, $\text{p}K_{\text{W}} = 13,3$ donc $K_{\text{W}} = 10^{-13,3} = 5 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 5 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

D'où, $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-14}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

En tenant compte des chiffres significatifs, la réponse devient $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Réponse 16

a) Une solution est neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ VRAI
En effet, il y a autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .

b) Une solution est neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ à toute température. FAUX

C'est uniquement à 25°C que K_{W} est égal à $1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$.

c) Une solution est neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ à 25°C. VRAI

Réponse 17

Comme la réaction d'autoprotolyse est endothermique, une augmentation de température favorise l'autoprotolyse. Donc, K_{W} doit augmenter.

Comme $\text{p}K_{\text{W}} = -\log K_{\text{W}}$, $\text{p}K_{\text{W}}$ doit diminuer lorsque la température augmente.

C'est donc la proposition 2 qui est correcte.

Réponse 18

Dans l'eau, à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$.

$$\text{Donc, } [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1,0 \cdot 10^{-2} (\text{mol/L})} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Réponse 19

Dans l'eau à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

$$\text{Donc, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/L})} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

3. pH de l'eau pure et des solutions aqueuses

Dans de nombreux domaines, industriels ou médicaux par exemple, il est indispensable de pouvoir caractériser l'acidité des solutions utilisées. Celle-ci est mesurée par la concentration en ions H_3O^+ . Généralement, ces concentrations sont faibles : de $1,0 \cdot 10^{-1}$ à $1,0 \cdot 10^{-14}$ mol/L.

Comme ce domaine de concentrations est très étendu, on préfère passer à une échelle moins étendue et plus facile à manipuler. Pour cela, on introduit l'opérateur mathématique $p = -\log$ et on définit alors le pH par :

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

C'est SØREN PETER SØRENSEN, chimiste danois, qui a introduit, en 1909, la notion de pH.

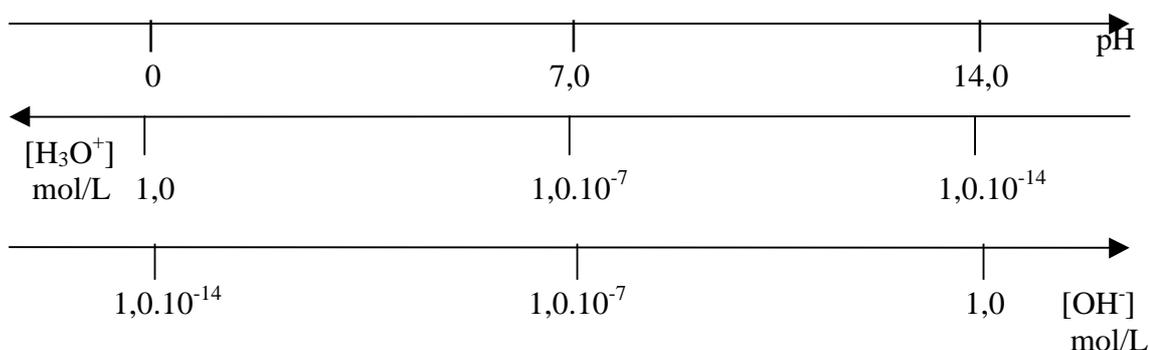
Remarquons que l'expression correcte du pH est en réalité : $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+]_0)$ où $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1$ mol/L, car on ne peut prendre que le logarithme d'un nombre sans dimension.

Echelle de pH

Dans l'eau pure, à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L, d'où, $\text{pH} = 7,0$.

Dans une solution à caractère acide, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L,
par conséquent, $\text{pH} < 7,0$;

Dans une solution à caractère basique, $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L,
dès lors, $\text{pH} > 7,0$.



De la comparaison des échelles de pH et de concentration en ions H_3O^+ , on constate que :

- plus la concentration en ions H_3O^+ est élevée, plus le pH de la solution est petit et inversement, plus la concentration en ions H_3O^+ est faible, plus le pH de la solution est élevé ;
- plus le pH d'une solution diminue, plus son caractère acide est marqué ;
- plus le pH d'une solution augmente, plus son caractère basique s'accroît ;
- chaque fois que le pH augmente d'une unité, la concentration en ions H_3O^+ est divisée par 10 ;
- chaque fois que le pH diminue d'une unité, la concentration en ions H_3O^+ est multipliée par 10.

Questions

19. On considère que le pH du suc gastrique est de 2,0. Que vaut la concentration en ions H_3O^+ dans l'estomac ?
20. Soit une boisson au cola dont le pH est de 2,7. Calculez les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- dans cette boisson.
21. Pour chacune des propositions ci-dessous, dites si elle est vraie ou fausse :
- a) à 25°C, une solution acide a un pH > 7,0 ;
 - b) à toute température, le pH de l'eau pure = 7,0 ;
 - c) une solution aqueuse d'ammoniac a un pH = 11,0 ; l'ammoniac est donc une base dans l'eau.

Réponse 19

$$\text{pH} = 2,0$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,0} \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol/L}.$$

Réponse 20

$$\text{pH} = 2,7$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,7} = 1,995 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L, arrondi à } 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{10^{-2,7} (\text{mol/L})} = 10^{-11,3} = 5,012 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L, arrondi à } 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}.$$

Réponse 21

a) A 25°C, une solution acide a un pH supérieur à 7,0 : FAUX
A 25°C, une solution acide est une solution dans laquelle
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, donc le pH doit être inférieur à 7,0.

b) A toute température, le pH de l'eau pure est égal à 7 : FAUX
Ce n'est qu'à 25°C, que le pH de l'eau pure vaut 7,0 car
à cette température la constante d'autoprotolyse de l'eau, K_w ,
vaut $1,0 \cdot 10^{-14}$.

c) L'ammoniac est une base dans l'eau : VRAI
En effet, l'ammoniac s'ionise selon l'équation :
$$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

L'ammoniac se comporte donc bien comme une base, puisqu'elle
joue le rôle d'accepteur de proton.

On peut le vérifier par le calcul :

- si $\text{pH} = 11,0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$, donc

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1,0 \cdot 10^{-11} (\text{mol/L})} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Le milieu est bien basique.

4. Force des acides et des bases

Lors de l'étude des propriétés des solutions d'acides et de bases, on peut faire les observations suivantes.

1. Une solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) est beaucoup moins conductrice du courant qu'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, HCl, de même concentration.

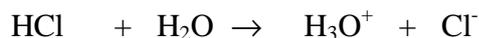
Ainsi, dans des conditions identiques, l'intensité du courant mesurée dans la solution d'acide acétique, $c = 1.10^{-1}$ mol/L, est de 8 mA. Dans la solution de chlorure d'hydrogène de même concentration, elle vaut 190 mA.¹

2. Les mesures d'acidité de différentes solutions aqueuses de HCl et de H₃CCOOH, obtenues en dissolvant c_a mole d'acide dans 1 litre de solution sont assez différentes comme le montre le tableau ci-dessous (c_a est la concentration analytique ou formalité).

	c_a (mol/L)	[H ₃ O ⁺] (mol/L)	pH		c_a (mol/L)	[H ₃ O ⁺] (mol/L)	pH
<u>HCl</u>	1.10^{-1}	1.10^{-1}	1,0	<u>H₃CCOOH</u>	1.10^{-1}	$1,3.10^{-3}$	2,9
	1.10^{-2}	1.10^{-2}	2,0		1.10^{-2}	$4,2.10^{-4}$	3,4
	1.10^{-3}	1.10^{-3}	3,0		1.10^{-3}	$1,3.10^{-4}$	3,9

Ces observations peuvent être interprétées comme suit :

1. Pour les différentes solutions de HCl reprises dans le tableau, on observe que la concentration en ions H₃O⁺ est identique à la concentration analytique². Il s'est donc formé autant d'ions H₃O⁺ qu'il y avait de molécules de HCl au départ : la réaction d'ionisation de HCl dans l'eau est quantitative, on dit généralement qu'elle est complète ou totale.²

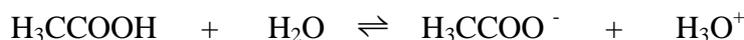


On appelle acide fort tout acide qui, comme HCl, est totalement ionisé dans l'eau.

Les principaux acides forts sont :

HCl, HBr, HI, H₂SO₄ (au moins par sa première acidité), HNO₃, HClO₄.

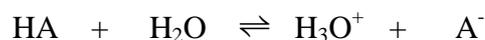
2. Pour les solutions d'acide acétique (éthanoïque) reprises dans le tableau, la concentration en ions H₃O⁺ est toujours inférieure à la concentration initiale de l'acide, c_a (à condition que la solution ne soit pas trop diluée)². Il y a donc moins d'ions H₃O⁺ qu'il n'y avait de molécules d'acide au départ ; on en conclut que l'acide acétique est partiellement ionisé.



¹ cf. Module « La dissociation des électrolytes forts en solution aqueuse ».

² Si c_a est inférieure à 10^{-5} mol/L, la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la concentration des ions H₃O⁺ n'est pas négligeable.

Un acide faible est un acide dont l'ionisation dans l'eau est partielle.



4.1. Constante d'acidité – K_a

L'ionisation d'un acide faible dans l'eau étant partielle, cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre :

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

Comme dans les solutions diluées, la concentration en H_2O est une grandeur constante ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$), on peut écrire par transformation de l'équation ci-dessus :

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

K_a est la constante d'acidité de l'acide HA

Comme les valeurs de K_a sont généralement petites (ce sont souvent des puissances négatives de 10), on préfère utiliser le logarithme en base 10 de K_a changé de signe, grandeur que l'on appelle $\text{p}K_a$:

$$\mathbf{\underline{\text{p}K_a = -\log K_a}}$$

Voici quelques exemples :

<u>Couples acide-base</u>	<u>K_a</u>	<u>$\text{p}K_a$</u>
$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	$1 \cdot 10^{-2,75} \text{ (mol/L)}$	2,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$1 \cdot 10^{-7,2} \text{ (mol/L)}$	7,2
HCN / CN^-	$1 \cdot 10^{-9,3} \text{ (mol/L)}$	9,3

On voit que $\text{p}K_a$ varie en sens inverse de K_a .

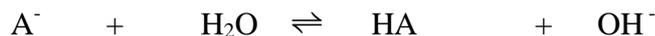
K_a (ou $\text{p}K_a$) est une mesure de la force d'un acide :

- **plus K_a est élevé (ou $\text{p}K_a$ petit), plus l'acide a tendance à céder son proton à l'eau, plus il est fortement ionisé.**
- **plus K_a est petit (ou $\text{p}K_a$ grand), moins l'acide est ionisé en solution aqueuse.**

4.2. Relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée

K_a caractérise un couple HA/A^- (ou BH^+/B) et est une mesure de la force de l'acide HA (ou BH^+). Dans la théorie de Brønsted, cette même constante K_a permet aussi de caractériser la force de la base conjuguée A^- (ou B).

Soit le couple HA/A^- en solution aqueuse ; si on introduit la base faible A^- dans l'eau , elle réagit avec l'eau suivant l'équation :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :

$$K'_c = \frac{[HA][OH^-]}{[H_2O][A^-]} \quad \text{d'où,} \quad K'_c \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_b \quad (1)$$

L'acide faible HA , conjugué à cette base faible A^- , est lui-même caractérisé par la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Si on multiplie les équations (1) et (2), on obtient :

$$K_b \cdot K_a = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+].[OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{ou } pK_a + pK_b = 14,0$$

Dès lors, la constante d'équilibre de la réaction d'une base faible avec l'eau, appelée constante de basicité, est donnée par la relation :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{K_a} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Pour un couple acide-base HA/A^- :

- si l'acide est fort, la valeur de K_a est grande et la base conjuguée A^- du couple est faible ;
- si l'acide est très faible, la base conjuguée est très forte ;
- si l'acide (ou la base) est faible, la base (ou l'acide) est faible ; plus la valeur de K_a est grande et plus l'acide est fort ; complémentirement plus la valeur du K_b est petite et plus la base conjuguée est faible.

La figure de la page suivante montre la relation existant entre pK_a et pK_b pour différents couples acide-base.

Remarque : on peut évidemment faire le même raisonnement, en notant le couple acide-base BH^+/B .

Relation entre pK_a et pK_b pour quelques couples acide-base

$$pK_a + pK_b = 14$$

Acide	Force croissante de l'acide				Base
H_3O^+			$pK_a = -1,74$		H_2O
HIO_3			$pK_a = 0,8$		IO_3^-
HNO_2			$pK_a = 3,2$		NO_2^-
CH_3COOH			$pK_a = 4,75$		CH_3COO^-
NH_4^+	$pK_a = 9,2$				NH_3
$CH_3NH_3^+$	$pK_a = 10,6$				CH_3NH_2
H_2O			$pK_b = -1,74$		OH^-

Force croissante de la base

Questions

22. Soient les couples HF / F^- ($pK_a = 3,2$) et HCN / CN^- ($pK_a = 9,2$).

- Quel est l'acide le plus fort ?
- Quelle est la base la plus forte ?

23. Sachant que HCOOH est un acide plus fort que H_3CCOOH , on peut affirmer que

- $K_a(\text{H}_3\text{CCOOH}) < K_a(\text{HCOOH})$
- $pK_a(\text{HCOOH}) < pK_a(\text{H}_3\text{CCOOH})$

Ces propositions sont-elles vraies ou fausses ?

24. Si $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$ et $pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10,6$ on peut en déduire que :

- ClO^- est une base plus forte que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
- HClO est un acide plus fort que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$

Pour chaque proposition, indiquez si elle est vraie.

Réponse 22

a) HF est l'acide le plus fort.

En effet, comparons les 2 acides HF et HCN :

HF : $pK_a = 3,2$ ou $K_a = 10^{-3,2}$ (mol/L)

HCN : $pK_a = 9,2$ ou $K_a = 10^{-9,2}$ (mol/L)

Comme $K_a = \frac{[H_3O^+][base]}{[acide]}$, plus la valeur de K_a sera élevée, plus la concentration en ions H_3O^+ sera élevée. Plus l'acide sera donc ionisé.

HF est un acide plus fort que HCN.

b) CN^- est la base la plus forte.

En effet, comparons les 2 bases F^- et CN^- :

Comme $pK_a + pK_b = 14,0$, $pK_b = 14,0 - pK_a$.

Pour la base F^- , on a $pK_a = 3,2$; donc $pK_b = 10,8$ ou $K_b = 10^{-10,8}$ (mol/L)

Pour la base CN^- , on a $pK_a = 9,2$; donc $pK_b = 4,8$ ou $K_b = 10^{-4,8}$ (mol/L)

Comme $K_b = \frac{[OH^-][acide]}{[base]}$, plus la valeur de K_b est élevée, plus la concentration en ions

OH^- est élevée et donc plus la base est forte.

CN^- est donc une base plus forte que F^- .

Réponse 23

HCOOH est un acide plus fort que H_3CCOOH .

a) $K_a(H_3CCOOH) < K_a(HCOOH)$: VRAI

Plus l'acide est fort et plus la constante d'acidité K_a est grande.

b) $pK_a(HCOOH) < pK_a(H_3CCOOH)$: VRAI

$pK_a = -\log K_a$

Plus l'acide est fort et plus pK_a est petit.

Réponse 24

a) ClO^- est une base plus forte que $C_2H_5NH_2$: FAUX

En effet, $pK_b(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2) = 14,0 - 10,6 = 3,4$

tandis que $pK_b(HClO / ClO^-) = 14,0 - 7,5 = 6,5$

Donc, ClO^- est une base plus faible que $C_2H_5NH_2$.

b) HClO est un acide plus fort que $C_2H_5NH_3^+$: VRAI

En effet, $pK_a(HClO / ClO^-) < pK_a(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2)$, d'où

$K_a(HClO / ClO^-) > K_a(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2)$.

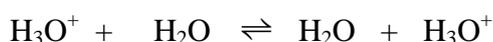
HClO est donc bien l'acide le plus fort.

4.3. Classement des couples acide-base – Echelle des K_a ou pK_a

Puisque dans un couple acide-base, les forces respectives de l'acide et de la base sont étroitement liées ($K_a \cdot K_b = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ou $pK_a + pK_b = 14,0$ à 25°C), il est simple et commode d'effectuer un classement des couples acide-base en fonction de leur force relative. Le classement le plus fréquemment utilisé est celui où les acides sont placés par ordre de force décroissante et dès lors, leurs bases conjuguées par ordre de force croissante.

Etant donné qu'on se limite à l'étude des réactions acide-base en solution aqueuse, **on classera les couples acide-base par rapport aux couples de l'eau.**

- Soit le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:



Cette réaction est caractérisée par la constante d'équilibre

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

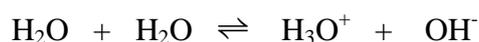
Comme les produits de la réaction sont identiques aux réactifs (réaction invariante), la constante d'équilibre de la réaction vaut 1.

Comme on l'a vu précédemment $K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$.

D'où, K_a du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} = 1 \times 55,5$ (mol/L)

$$pK_a = -\log 55,5 = -1,744$$

- Soit le second couple de l'eau : $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$:



La constante d'équilibre de cette réaction est $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

Comme $K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, $K_a = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$

K_a du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^- = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{55,5 (\text{mol/L})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$

$$pK_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-16} = 15,74$$

En 4.4 figure une table des K_a et pK_a d'une série de couples acide-base.

4.4 Constantes d'acidité et pK_a de quelques couples acide-base en solution aqueuse, à 298 K.

Couple	K _a en (mol/L)	pK _a
HI/I ⁻	≈ 3,2.10 ⁹	≈ -9,5
HBr/Br ⁻	≈ 1,0.10 ⁹	≈ -9
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	≈ 1,0.10 ⁹	≈ -9
HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	≈ 1,0.10 ⁸	≈ -8
HCl/Cl ⁻	≈ 1,0.10 ⁷	≈ -7
HClO ₃ /ClO ₃ ⁻	≈ 5,0.10 ²	≈ -2,7
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	≈ 55	-1,74
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	≈ 25	≈ -1,4
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	1,6.10 ⁻¹	0,8
Cl ₂ CHCOOH/Cl ₂ CHCOO ⁻	5,0.10 ⁻²	1,3
H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	1,6.10 ⁻²	1,8
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	≈ 1,1.10 ⁻²	≈ 2,0
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1,0.10 ⁻²	2,0
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	7,6.10 ⁻³	2,1
ClCH ₂ COOH/ClCH ₂ COO ⁻	1,3.10 ⁻³	2,9
HF/F ⁻	6,6.10 ⁻⁴	3,2
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	6,3.10 ⁻⁴	3,2
HCOOH/HCOO ⁻	1,6.10 ⁻⁴	3,8
C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	6,5.10 ⁻⁵	4,2
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂	2,5.10 ⁻⁵	4,6
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	1,8.10 ⁻⁵	4,75
CO ₂ aq./HCO ₃ ⁻	4,3.10 ⁻⁷	6,4
H ₂ S/HS ⁻	1,0.10 ⁻⁷	7,0
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	6,3.10 ⁻⁸	7,2
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	6,3.10 ⁻⁸	7,2
HClO/ClO ⁻	3,2.10 ⁻⁸	7,5
HBrO/BrO ⁻	2,5.10 ⁻⁹	8,6
HCN/CN ⁻	6,0.10 ⁻¹⁰	9,2
NH ₄ ⁺ /NH ₃	5,7.10 ⁻¹⁰	9,2
C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ O ⁻	1,2.10 ⁻¹⁰	9,9
CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	2,3.10 ⁻¹¹	10,6
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	4,3.10 ⁻¹³	12,4
HS ⁻ /S ²⁻	1,2.10 ⁻¹³	12,9
H ₂ O/OH ⁻	1,8.10 ⁻¹⁶	15,74
OH ⁻ /O ²⁻	< ≈ 1.10 ⁻²⁹	≈ 29
NH ₃ /NH ₂ ⁻	< ≈ 1.10 ⁻³⁵	≈ 35

4.5. Coefficient d'ionisation (de dissociation) d'un acide ou d'une base faible

Comme nous l'avons vu, la constante d'acidité, K_a , et la constante de basicité, K_b , mesurent respectivement la tendance d'un acide à céder un proton et la tendance d'une base à accepter un proton : en d'autres termes, elles mesurent la force d'un acide et d'une base en solution aqueuse.

Le coefficient d'ionisation (de dissociation) α est une autre grandeur qui évalue l'état de dissociation d'un acide ou d'une base. Il représente la fraction de quantité de matière (nombre de moles) d'acide ou de base ionisée :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière (nombre de moles) d'acide ou de base ionisée}}{\text{quantité de matière (nombre de moles) d'acide ou de base introduite au départ}}$$

Comparons le pH de 3 solutions aqueuses d'acides, HNO_3 , HF et H_3CCOOH , de même concentration analytique, $c_a = 0,10 \text{ mol/L}$.

	HNO_3	HF	H_3CCOOH
pH	1,0	2,1	2,9
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (mol/L)}$	$10^{-1,0} = 0,1$	$10^{-2,1} = 8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2,9} = 1 \cdot 10^{-3}$

Il ressort de ces résultats que :

- dans la solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 , acide fort, la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est égale à la concentration initiale de l'acide c_a ; d'où, le coefficient d'ionisation ou fraction de moles ionisées α est égal à

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} = \frac{10^{-1,0} \text{ (mol/L)}}{10^{-1,0} \text{ (mol/L)}} = 1$$

Le pourcentage d'ionisation de HNO_3 dans l'eau est égal à $\alpha \times 100$; il y a 100 % de moles de HNO_3 qui sont ionisées dans l'eau

- dans la solution aqueuse de fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique) HF,

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}}{10^{-1,0} \text{ (mol/L)}} = 8 \cdot 10^{-2}$$

Le pourcentage d'ionisation de HF dans l'eau est égal à 8 %.

- Dans la solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) H_3CCOOH

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}}{10^{-1,0} \text{ (mol/L)}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Le pourcentage d'ionisation de H₃CCOOH est égal à 1 %.

En conclusion, on peut dire que le coefficient d'ionisation varie de 0 à 1 :

$$0 < \alpha < 1$$

A une concentration donnée,

- plus α est proche de 1, plus l'acide (ou la base) est fortement ionisé dans l'eau, plus il est fort ;
- plus α est proche de 0, moins l'acide (ou la base) est ionisé dans l'eau, plus il est faible ;
- si $\alpha = 0$, la substance n'est pas ionisée.

Relation entre K_a (K_b) et α

Soit une solution aqueuse d'un acide faible HA, obtenue en dissolvant n_0 mole de HA dans V litres de solution (de concentration analytique c_a mol/L).

Rappelons que la concentration en eau est considérée comme invariante :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L.}$$

	HA	+	H_2O	\rightleftharpoons	A^-	+	H_3O^+	
Quantités de matière initiale	n_0				-		-	
Quantités de matière à l'équilibre	$n_0 - x$				x		x	où x = quantité de matière (nombre de moles) d'acide ionisé à l'équilibre. $x = n(\text{A}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ ³
Comme $\alpha = \frac{x}{n_0}$,								
$x = \alpha \cdot n_0$ et on a :	$n_0 - \alpha \cdot n_0$				$\alpha \cdot n_0$		$\alpha \cdot n_0$	
Concentrations à l'équilibre = $\frac{n}{V}$	$\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}$				$\frac{\alpha n_0}{V}$		$\frac{\alpha n_0}{V}$	

La constante d'acidité de cet acide, K_a , est égale à :

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

³ si on peut négliger la concentration en ions H₃O⁺ provenant de l'autoprotolyse de l'eau

En remplaçant les concentrations à l'équilibre par leurs expressions en fonction de α , on obtient la relation :

$$K_a = \frac{\frac{\alpha \cdot n_0}{V} \cdot \frac{\alpha \cdot n_0}{V}}{\frac{n_0 - \alpha \cdot n_0}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2 n_0^2}{V^2}}{\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2 \cdot n_0}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c_a}{(1 - \alpha)} \quad (1)$$

Cette relation montre que :

- pour un acide faible (ou une base faible) donné, si la concentration initiale $c_a (=n_0/V)$ diminue (effet de dilution), puisque K_a est une grandeur constante à une température déterminée, α doit augmenter. Cela signifie que le pourcentage d'acide (ou de base) ionisé augmente quand la concentration initiale de l'acide diminue.

C'est la règle de dilution d'Ostwald.

La résolution de l'équation (1) ci-dessus, pour différentes valeurs de c_0 , dans le cas de l'acide acétique ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), montre bien l'influence de la dilution sur le pourcentage d'ionisation :

$c_0(\text{mol/L})$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
% d'acide ionisé	1,3	12,5	71,5

Questions

25. Le pH d'une solution aqueuse d'acide formique, de concentration égale à $0,4 \text{ mol/L}$, vaut $2,1$ et celui d'une solution aqueuse de cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique) de même concentration vaut $4,9$.
 - Comparez la force de ces deux acides.
 - Comparez et calculez les pourcentages de moles d'acide ionisé dans ces deux solutions.
26. En utilisant la même démarche que celle effectuée pour établir la relation entre α et K_a pour un acide faible, établissez la relation entre le coefficient d'ionisation α d'une base faible et la constante d'acidité K_a du couple BH^+/B .
27. Une solution aqueuse d'ammoniac, $NH_3(aq)$, à usage domestique a un pH égal à $12,0$.
 - Calculez la concentration des ions OH^- dans cette solution.
 - Calculez le pourcentage de moles d'ammoniac ionisé dans cette solution commerciale de $c = 6,0 \text{ mol/L}$.
 - On dilue 100 fois la solution commerciale. Le pH de la solution diluée = $11,0$. Calculez le pourcentage de moles d'ammoniac ionisé dans la solution diluée.

Réponse 25

Les 2 solutions d'acides ayant la même concentration initiale en acide, c'est la solution dont le pH est le plus petit qui contient la plus forte concentration en ions H_3O^+ , donc l'acide le plus fortement ionisé.

Le pH de la solution de HCOOH (2,1) étant inférieur à celui de la solution de HCN (pH = 4,9), c'est donc l'acide formique, HCOOH qui est l'acide le plus fort.

$$\text{Le degré d'ionisation} = \frac{\text{quantité de matière (nombre de moles) ionisée}}{\text{quantité de matière (nombre de moles) initiale}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a}$$

$$\alpha_{\text{HCOOH}} = \frac{10^{-2,1} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}}{0,4 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}} = 2 \cdot 10^{-2} = 0,02.$$

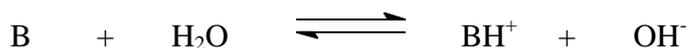
Il y a donc 2% de moles d'acide formique, HCOOH , ionisées.

$$\alpha_{\text{HCN}} = \frac{10^{-4,9} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}}{0,4 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}} = 3 \cdot 10^{-5}.$$

Il y a donc 0,003 % de moles de HCN ionisées.

Réponse 26

Soit une solution aqueuse d'une base faible B, obtenue en dissolvant n_0 mole de B dans V litre de solution (concentration analytique c_b).



Quantités de matière
au départ

$$n_0$$

à l'équilibre

$$n_0 - x$$

$$x$$

$$x$$

$$x = n(\text{BH}^+) = n(\text{OH}^-) = \alpha \cdot n_0$$

Concentrations

à l'équilibre

$$\frac{n_0 (1 - \alpha)}{V}$$

$$\frac{\alpha \cdot n_0}{V}$$

$$\frac{\alpha \cdot n_0}{V}$$

La constante de basicité qui caractérise l'ionisation de la base faible s'écrit:

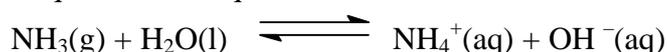
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_b}{1 - \alpha}$$

Puisque $K_a \cdot K_b = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$

$$K_a = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 (1 - \alpha)}{\alpha^2 \cdot c_0}$$

Réponse 27

L'ammoniac est une base faible; donc en solution aqueuse, elle est partiellement ionisée, ce que traduit l'équation :



- Si le pH est égal à 12,0 on en déduit que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,0} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où, } [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Le degré d'ionisation de NH}_3 = \frac{[\text{OH}^-]}{c_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/L)}}{6,0 \text{ (mol/L)}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

et le pourcentage d'ionisation vaut donc $1,7 \cdot 10^{-3} \times 100 = 0,17 \%$

- La concentration de la solution diluée 100 fois vaut $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Si le pH est égal à 11,0 on en déduit que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,0} \text{ mol/L}$$

$$\text{D'où, } [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Le degré d'ionisation de NH_3 dans la solution diluée vaut :

$$\frac{[\text{OH}^-]}{c_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}}{6,0 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/L)}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

et le pourcentage d'ionisation vaut $1,7 \cdot 10^{-2} \times 100 = 1,7 \%$

La dilution a entraîné une augmentation du pourcentage de moles de NH_3 ionisé, ce qui est en accord avec la règle de dilution d'Ostwald.

REACTIONS ACIDE-BASE SELON BRØNSTED

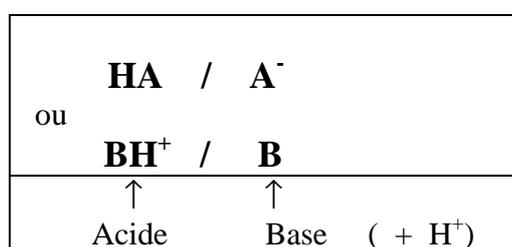
Un bref rappel

Couple acide-base

Un couple acide-base est l'ensemble formé par l'acide et sa base conjuguée.



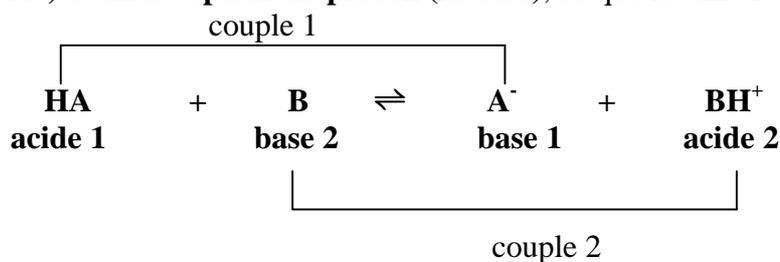
Les notations les plus fréquemment rencontrées sont :



NB : Par convention, on indique toujours la forme acide en premier lieu.

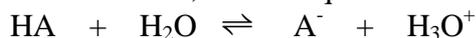
Réaction acide-base

Une réaction acide-base est une réaction de transfert de proton H⁺ entre un donneur de proton (l'acide) et un accepteur de proton (la base), ce que résume l'équation :



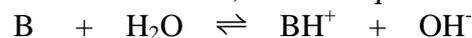
Les acides et les bases en solution aqueuse.

Dans l'eau, un acide HA est une espèce chimique capable de céder un proton H⁺ à une molécule d'eau, selon l'équation :



Cette réaction conduit à la formation d'ions H₃O⁺ et donc à l'augmentation du caractère acide de la solution.

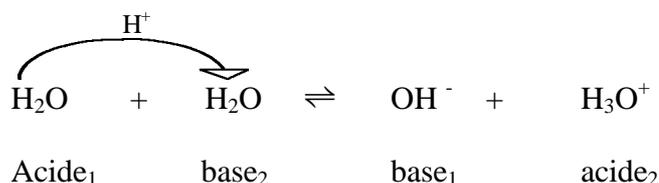
Dans l'eau, une base B est une espèce chimique capable de capter un proton H⁺ d'une molécule d'eau, selon l'équation :



Cette réaction conduit à la formation d'ions OH⁻ et donc à l'augmentation du caractère basique de la solution.

Autoprotolyse de l'eau

L'équilibre suivant existe dans l'eau :



Cet équilibre, appelé **autoprotolyse de l'eau**, est caractérisé par une constante d'équilibre

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

A 25°C, les concentrations molaires des ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure sont identiques et valent $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Dès lors, le produit ionique K_w vaut

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Constantes d'acidité K_a et de basicité K_b

<p>Un <u>acide faible</u> est un acide dont l'ionisation dans l'eau est partielle.</p> $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ <p>Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :</p> $K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{Constante}$	<p>Une base faible A^- réagit avec l'eau suivant l'équation :</p> $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ <p>Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre</p> $K_b = K'_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \text{Constante}$
---	---

$$K_b \cdot K_a = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

ou $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14,0$

Coefficient d'ionisation (de dissociation) α

Le coefficient d'ionisation (de dissociation) α est une autre grandeur qui évalue la force d'un acide ou d'une base. Il représente la fraction de mole d'acide ou de base ionisée par mole introduite initialement :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide (ou de base) ionisé(e)}}{\text{nombre de moles d'acide (ou de base) introduit(e) dans la solution au départ}}$$
