

## Ch. 8 : Transformations Acide-Base

1. Définition du  $pH$
2. Théorie de Brønsted-Lowry
3. Constante d'acidité
4. Quelques propriétés des acides faibles.

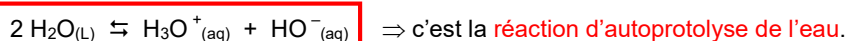
1.  $pH$  d'une solution aqueuse

## 1.1. Autoprotolyse de l'eau

Une solution aqueuse est une solution dont le solvant majoritaire est l'eau  $H_2O$  (exemples : jus de fruit, lait, sang, vin,...). Dans toutes ces solutions aqueuses existent obligatoirement deux ions dont la présence est liée à celle de la molécule d'eau :

- les ions **oxonium**  $H_3O^+$  (anciennement nommés hydronium)
- les ions **hydroxyde**  $HO^-$

Chercher à supprimer l'un de ces deux ions d'une solution aqueuse conduira inévitablement l'eau à reformer un nouvel équilibre selon l'équation bilan :



La constante d'équilibre de cette réaction notée  $K_E$  vaut à  $25^\circ C$  :  $K_E(25^\circ C) = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

$$\text{avec } K_E = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot [HO^-]_{\text{eq}}}{[H_2O]_{\text{eq}}^2} \Leftrightarrow K_E = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot [HO^-]_{\text{eq}}}{(C^0)^2}$$

**A retenir :**

Dans toute solution aqueuse, les ions hydroxyde et oxonium obéissent à un état d'équilibre défini par la **constante de réaction d'autoprotolyse de l'eau**  $K_E$  tel que :

$$K_E = [H_3O^+]_{\text{eq}} \times [HO^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

1.2. Définition du  $pH$ 

La valeur du  $pH$  d'une solution aqueuse est directement liée à la concentration des ions oxonium :

Avec  $C^0$  la concentration standard égale à  $1,0 \text{ mol/L}$ .

**Le  $pH$  est une grandeur adimensionnelle.**

La **mesure du  $pH$**  d'une solution aqueuse peut se faire de manière approximative ( $\pm 1$ ) avec le **papier  $pH$**  et de manière plus précise ( $\pm 0,1$ ) avec un  **$pH$ -mètre**.

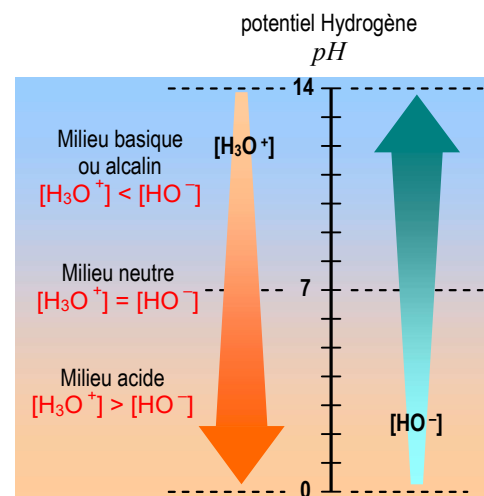
$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right)$$

$$\Leftrightarrow$$

$$[H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH}$$

Papier  $pH$  $pH$ -mètreSonde  $pH$ métrique

Sonde de température

**Exercice 1 :**

1. Déterminer l'expression donnant la concentration des ions hydroxyde en fonction de  $[H_3O^+]$  dans une solution de  $pH$  connu.
2. Calculer la concentration des ions oxonium à  $pH = 7,0$ .
3. En déduire celle des ions hydroxyde à  $pH = 7,0$ .
4. Quelle est, en théorie, la concentration des ions oxonium à  $pH = 0$  ?
5. Même question pour les ions hydroxyde.
6. Déterminer la concentration en ions hydroxyde et en ions oxonium pour une solution aqueuse de  $pH = 4,2$ .
7. Sachant qu'une concentration devient négligeable devant une autre si elle est au moins 1000 fois inférieure, que peut-on en déduire pour cette solution de  $pH = 4,2$  ?

## 2. Théorie de Brønsted-Lowry

## 2.1. Définitions

**A retenir :**

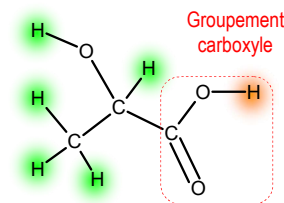
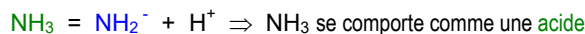
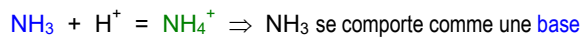
- Une espèce dite **acide** dans la théorie de Brønsted est une espèce moléculaire ou ionique capable de **céder un proton  $H^+$** .
- Une espèce dite **basique** dans la théorie de Brønsted est une espèce moléculaire ou ionique capable de **capter un proton  $H^+$** .

**Exemples :**

- L'**acide** éthanoïque  $CH_3COOH$  est capable de **donner** un **proton  $H^+$**  pour devenir une base nommée ion éthanoate de formule  $CH_3COO^-$
- L'ion éthanoate est une **base** car il est capable de **capter** un proton selon la demi-équation :  $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$
- L'ion ammonium  $NH_4^+$  est un **acide** car capable de **donner** un proton selon la demi-équation :  $NH_4^+ = NH_3 + H^+$
- L'eau  $H_2O$  est un **acide** car elle peut réagir en **donnant** un proton selon la demi-équation :  $H_2O = HO^- + H^+$
- L'eau  $H_2O$  est aussi une **base** car elle peut réagir en **captant** un proton selon la demi-équation :  $H_2O + H^+ = H_3O^+$

## A noter :

- Certaines espèces chimiques peuvent, selon le contexte, jouer le rôle d'un **acide** ou celui d'une **base**. On parle alors d'espèce **amphotère** ou **ampholyte**.
- Toutes les espèces chimiques possédant de l'hydrogène ne peuvent pas forcément libérer un proton. Les protons  $H^+$  pouvant facilement se détacher d'un acide sont appelés protons **labiles**. La plupart des atomes d'hydrogène dans une molécule ne sont pas labiles.



Acide lactique

Dans cette molécule seul l'hydrogène de la fonction carboxyle est **labile**.

## Exercice 2 :

- Dans la liste d'entités suivantes, encrer en vert celles qui peuvent jouer le rôle d'un acide, en bleu celle qui peuvent jouer le rôle d'une base et en rouge celles qui sont amphotères.

$S^{2-}$  ;  $HCOOH$  ;  $CH_3COO^-$  ;  $HCl$  ;  $HO^-$  ;  $H_3O^+$  ;  $HCO_3^-$  ;  $SO_4^{2-}$  ;  $H_2O$  ;  $NO_3^-$  ;  $C_6H_5-COOH$  ;  $^-OOC-CH_2OH$

- Sachant que l'ion hydrogénéosulfate  $HSO_4^-$  est une espèce amphotère, écrire les deux demi-équations traduisant son côté acide et son côté basique.

## A retenir :

Un **couple acido-basique** noté  $AH / A^-$  est constitué d'un **acide**  $AH$  et d'une **base**  $A^-$  liés par l'équation de l'équilibre de Brønsted :



L'acide  $AH$  et sa base  $A^-$  sont dits « **conjugués** »

### 2.2. Réaction acido-basique

Une **réaction acido-basique** se produit lorsque l'acide d'un couple cède un proton à la base d'un autre couple. Une réaction acido-basique fait donc toujours intervenir deux couples, à l'instar d'une réaction d'oxydo-réduction.

#### Exemple :

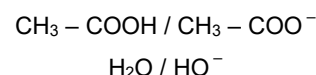
On mélange de l'acide éthanoïque  $CH_3 - COOH$  avec de la soude  $Na^+ + HO^-$  (hydroxyde de sodium).

L'acide cède un proton à l'ion hydroxyde :  $CH_3 - COOH = H^+ + CH_3 - COO^-$

L'ion hydroxyde capte alors ce proton :  $+ HO^- + H^+ = H_2O$

L'équation bilan de cette réaction est donc :  $CH_3 - COOH + HO^- \rightarrow CH_3 - COO^- + H_2O$

Les deux couples engagés dans cette réaction sont :



## Exercice 3 :

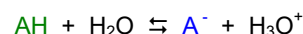
Avec la hausse des émissions du dioxyde de carbone par le monde industriel, l'eau des océans s'acidifie lentement avec la formation d'acide carbonique de formule  $H_2CO_3(aq)$  selon l'équation bilan :  $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$

- Ecrire la demi-équation qui montre le caractère acide de l'espèce  $H_2CO_3(aq)$ .
- La coquille des mollusques marins est constituée d'un assemblage intime et complexe de carbonate de calcium ( $CaCO_3$  appelé calcaire lorsqu'il s'agit d'une roche) et de matière organique. L'augmentation de l'acide carbonique dans les océans fragilise entre autre cette coquille en réagissant avec l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  qu'elle contient. Ecrire l'équation bilan de cette réaction acido-basique.
- Préciser les deux couples mis en jeu et conclure sur la nature précise de l'ion hydrogénéocarbonate produit par cette réaction.

## 3. Constante d'acidité

### 3.1. Définition

La **constante d'acidité**  $K_A$  d'un acide quelconque noté  $AH$  est la constante de réaction de cet acide lorsqu'il réagit avec l'eau, le corps pris comme référence pour tous les acides. L'expression de cette constante d'acidité s'écrit donc :



A chaque  $K_A$  on associe une grandeur logarithmique et sans dimension, notée  $pK_A$ , telle que :

$$pK_A = -\log K_A$$

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times C^0}$$

car  $[H_2O] = C^0 = 1,0 \text{ mol/L}$

## Exercice 4 :

- Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique permettant d'établir l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  de l'acide méthanoïque.
- Etablir l'expression de cette constante en fonction des concentrations des espèces présentes.
- Sachant que le  $pK_A$  de l'acide méthanoïque à  $25^\circ C$  est égal à 3,7 déterminer la valeur de son  $K_A$ .
- Sachant que l'eau est une espèce amphotère et qu'elle peut donc aussi jouer le rôle d'un acide, écrire l'équation bilan de la réaction de cet acide sur l'eau.
- En déduire l'expression de la constante d'acidité de l'eau. Que remarque-t-on ?
- Quelle est alors la valeur de cette constante d'acidité à  $25^\circ C$  ? Comment la note-t-on habituellement ? Que vaut le  $pK_A$  ?

## A retenir :

La constante d'acidité  $K_A$  de l'eau est la constante d'équilibre de sa réaction sur l'eau. On la note aussi  $K_E$  de valeur  $1,0 \cdot 10^{-14}$  à  $25^\circ C$ . On a alors :  $pK_E = -\log(K_E) = 14,0$  à  $25^\circ C$ .

### 3.2. Détermination d'une constante d'acidité

#### Exercice 5 :

On prépare une solution d'acide méthanoïque de concentration en soluté apporté égale à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et de volume  $V_1 = 0,20 \text{ L}$ . La solution, une fois stabilisée, a un  $pH$  de 2,9 à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Compléter le tableau d'avancement ci-contre avec uniquement des expressions littérales (aucune valeur).

Etat du système	Avancement	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
initial	$x = 0$	$n_1 = C_1 \times V_1$		Excès		0		0
intermédiaire	$x$	$n_1 - x$		Excès				
final	$x_{\text{eq}}$			Excès				

- Déterminer l'expression littérale de la concentration finale (ou à l'équilibre) des ions hydroxyde en fonction de  $V_1$  et  $x_{\text{eq}}$ .
- Faire de même avec la concentration finale des ions méthanoate et celle de l'acide méthanoïque.
- Montrer que l'on peut écrire :  $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ .
- Déterminer l'expression littérale de la constante d'acidité de l'acide méthanoïque uniquement en fonction de  $C_1$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ .
- Calculer la valeur de  $K_A$  et en déduire celle de son  $pK_A$ .
- Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f = x_{\text{eq}}$  et en déduire la valeur du tau d'avancement de cette réaction.
- Quelle est la quantité finale d'acide méthanoïque restant en solution une fois cette dernière stabilisée ?

### 3.3. Force d'un acide

D'une manière générale, on distingue deux types d'acide :

- Les **acides FORTS**, qui réagissent **complètement avec l'eau** en se dissociant totalement et pour lesquels  $\tau = 1,0$ .

Exemple :

Le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  est un acide fort.  
Sa réaction sur l'eau est donc totale :

	HCl <sub>(g)</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>(L)</sub>	$\rightarrow$	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>
$x = 0$	$n_1$		excès		0		0
$x$	$n_1 - x$		excès		$x$		$x$
$x_{\text{eq}} = x_{\text{max}}$	$n_1 - x_{\text{eq}} = 0$		excès		$x_{\text{eq}} = n_1$		$x_{\text{eq}} = n_1$

Comme tout l'acide réagit avec l'eau, on a à l'état final :

$$n_1 - x_{\text{eq}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad n_1 = x_{\text{eq}} = x_{\text{max}}$$

$$\text{Ainsi donc } \tau = x_{\text{eq}} / x_{\text{max}} = 1,0$$

Exemples d'**acides forts** souvent utilisés en chimie de synthèse :

nom	Formule	$pK_A$	En solution aqueuse
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	- 4,0	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{L})}$	- 3,0	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$
Acide nitrique	$\text{HNO}_{3(\text{L})}$	- 1,37	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$

L'acide le plus fort qui existe dissout dans l'eau est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .  
Un acide plus fort ( $pK_A < 0$ ) se dissociera complètement dans l'eau et il ne restera donc que sa base conjuguée et des ions oxonium.

#### Exercice 6 :

- Quelle condition doit vérifier le  $pK_A$  d'un acide pour être qualifié d'acide fort ?
- Quel est, de l'acide éthanoïque ou de l'acide acétique celui qui est le plus fort ?
1. Si l'on mélange de l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  avec de l'eau, observe-t-on une réaction ? Pourquoi ?
2. Mêmes questions pour sa base conjuguée, l'ion éthanolate.
- Quel type de base est conjugué à un acide faible ?
- Quel type d'acide est conjugué à une base forte ?

- Les **acides FAIBLES**, qui réagissent **partiellement avec l'eau** en ne se dissociant pas totalement et pour lesquels  $\tau < 1,0$ .

Exemple :

L'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  vu précédemment et pour lequel :

$$\begin{aligned} x_{\text{eq}} &< x_{\text{max}} \\ \Leftrightarrow x_{\text{eq}} / x_{\text{max}} &< 1,0 \\ \Leftrightarrow \tau &< 1,0 \end{aligned}$$

- Calcul du  $pK_A$  de l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  du couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  :

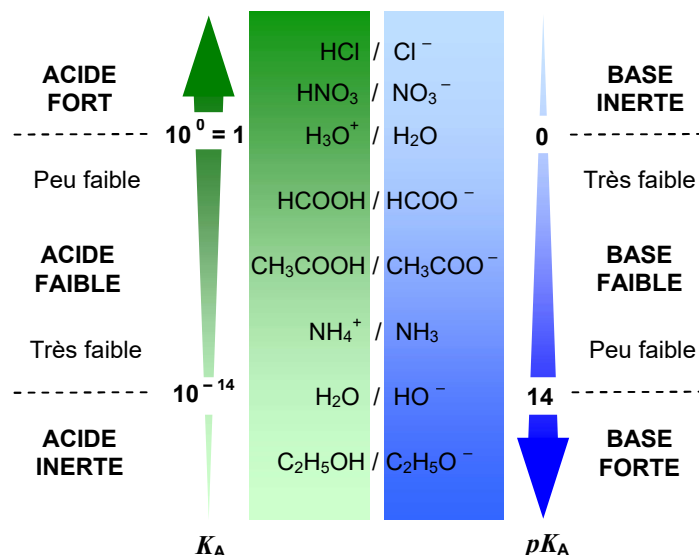
Réaction de cet acide sur l'eau :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times C^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times C^0} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad pK_A = -\log(1) = 0$$

- Calcul du  $pK_A$  de l'acide  $\text{H}_2\text{O}$  du couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  :

Réaction de cet acide sur l'eau :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A = K_E = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \Leftrightarrow \quad pK_A = pK_E = 14$$



## 4. Quelques propriétés des acides faibles

### 4.1. Diagramme de distribution

#### Exercice 7 :

Si l'on considère la réaction d'un acide faible AH sur l'eau, on a donc :  $K_A = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} \times C^0}$  et  $pK_A = -\log K_A$

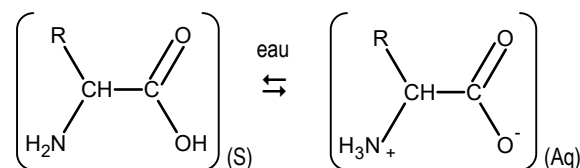
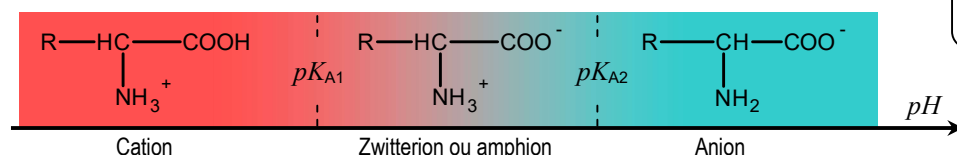
1. Montrer que l'on peut alors écrire que :  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}\right)$
2. Quelle relation a-t-on entre  $[A^-]_{\text{eq}}$  et  $[AH]_{\text{eq}}$  si le  $pH$  de la solution est égal au  $pK_A$  de l'acide ?
3. Quelle inégalité existe-t-il entre le  $pH$  et le  $pK_A$  si  $[A^-]_{\text{eq}} > [AH]_{\text{eq}}$  ?
4. Même question si  $[A^-]_{\text{eq}} < [AH]_{\text{eq}}$  ?
5. On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque de  $pK_A = 4,8$ . Indiquer sur le schéma ci-dessous appelé **diagramme de distribution** ou **domaine de prédominance** qui, de la forme acide ou de la forme basique, prédomine en solution en fonction du  $pH$ .



#### A retenir :

Un **acide  $\alpha$ -aminé** est une molécule possédant sur un même atome de carbone une fonction **acide carboxylique** - COOH et une fonction **amine** -  $NH_2$ .

En fonction du  $pH$  de la solution, l'acide  $\alpha$ -aminé peut exister sous différentes formes :



Un acide  $\alpha$ -aminé sous forme solide est une molécule. Au contact de l'eau, la molécule s'autoprotolyse et devient un **amphion** (ou **zwitterion**).

L'amphion est une espèce amphotère

### 4.2. Indicateur coloré

Un **indicateur coloré** est un couple acido-basique dont la forme acide AH a une couleur différente de la forme basique  $A^-$  en solution aqueuse.

Pour cette raison, on note généralement un tel couple :  $IndH / Ind^-$

#### Exemple :

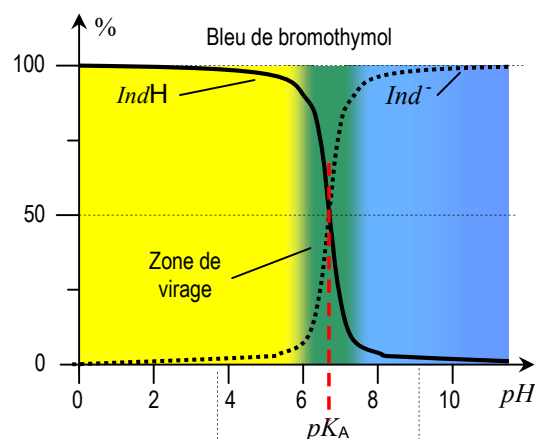
En solution aqueuse, le bleu de bromothymol (ou BBT) a une forme acide  $IndH$  de couleur jaune et une forme basique  $Ind^-$  de couleur bleue.

Le  $pK_A$  de ce couple est voisin de 6,8.

A  $pH = 4,0$  par exemple, on peut voir graphiquement que le couple du BBT est à plus de 99 % représenté par l'espèce  $IndH$  jaune. La couleur de la solution sera donc jaune vu que l'espèce  $Ind^-$  de couleur bleue est très négligeable.

A l'inverse, pour un  $pH$  de 10, c'est l'espèce  $Ind^-$  de couleur bleue qui est ultra-majoritaire. La solution sera donc bleue.

Enfin, lorsque le  $pH$  de la solution est voisin du  $pK_A$  du couple du BBT, les deux espèces  $IndH$  et  $Ind^-$  ont des concentrations voisines, et leurs couleurs s'additionnent : c'est la **zone de virage** de l'indicateur coloré.



Autres exemples :

3,7	Hélianthine
9,1	Phénolphthaleïne

### 4.3. Solution tampon

La présence simultanée de l'espèce AH et de l'espèce  $A^-$  en solution aqueuse empêche le  $pH$  de varier sensiblement lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte, ou encore lors d'une dilution. C'est pour cette raison qu'une telle solution est qualifiée de **solution tampon**.

En d'autres termes, si le  $pH$  d'une solution est tel que l'espèce AH et l'espèce  $A^-$  ont des concentrations non négligeables l'une par rapport à l'autre (et donc des concentrations voisines), on a une **solution tampon**.

C'est à l'aide de plusieurs couples de solutions tampons que le sang du corps humain peut maintenir un  $pH$  stable toujours compris entre 7,38 et 7,42 malgré la formation de certains acides par le métabolisme comme l'acide lactique lors d'efforts musculaires.

#### Exemple :

On considère un couple  $AH / A^-$  dont le  $pK_A$  vaut 5,0. Si le  $pH$  de la solution aqueuse contenant ces espèces est compris entre 4,0 ( $pK_A - 1$ ) et 6,0 ( $pK_A + 1$ ), alors la solution est tampon.

Si le  $pH$  de la solution est supérieur à 6,0 ou inférieur à 4,0, une des deux espèces est devenue négligeable par rapport à l'autre et la solution n'a plus de pouvoir tampon. Ainsi, en cas d'ajout modéré d'un acide ou d'une base, son  $pH$  variera notablement.

