

## Cours S2 A.1 : Acides et bases de BRÖNSTED

### Définitions

- Un acide de BRÖNSTED est une espèce moléculaire HA ou ionique  $BH^+$  susceptible de donner un proton  $H^+$  ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.
- Une base de BRÖNSTED est une espèce moléculaire B ou ionique  $A^-$  susceptible de capter un proton  $H^+$ .
- On voit qu'on peut parler de couple acide / base de BRÖNSTED ( $HA / A^-$ ) ou ( $BH^+ / B$ ), on dit alors que l'acide HA (ou  $BH^+$ ) et la base  $A^-$  (B) sont conjugués :  $HA = A^- + H^+$  (ou  $BH^+ = B + H^+$ )

### Exemples :

- $HNO_2$  (acide nitreux) =  $NO_2^-$  (ion nitrite) +  $H^+$  ;
- $HNO_3$  (acide nitrique) =  $NO_3^-$  (ion nitrate) +  $H^+$  ;
- $NH_4^+$  (ion ammonium) =  $NH_3$  (ammoniac) +  $H^+$  ;
- $CH_3CO_2H$  (acide éthanoïque ou acétique) =  $CH_3CO_2^-$  (ion éthanoate ou acétate) +  $H^+$  ;
- $H_2O + CO_2$  (dioxyde de carbone) =  $HCO_3^-$  (ion hydrogénocarbonate) +  $H^+$ .
- Un acide  $H_nA$  pouvant libérer plusieurs protons est un polyacide de BRÖNSTED.
- Une base pouvant capter plusieurs protons est une polybase de BRÖNSTED.

### Exemples :

- $H_2SO_4$  (acide sulfurique **diacide**) =  $SO_4^{2-}$  (ion sulfate **dibase**) + 2  $H^+$  ;
- $H_3PO_4$  (acide phosphorique **triacide**) =  $PO_4^{3-}$  (ion phosphate **tribase**) + 3  $H^+$ .
- Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un ampholyte, on dit qu'elle est amphotère (adjectif).

### Exemple :

- $HSO_4^-$  (ion hydrogénosulfate) on a les équations :  $H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$  ;  $HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$ .
- $NH_3$  (ammoniac) on a les équations :  $NH_4^+ = NH_3 + H^+$  ;  $NH_3 = NH_2^-$  (ion amidure) +  $H^+$ .

### **Couples acide / base de l'eau**

L'eau est un ampholyte => 2 couples :

- $H_3O^+ / H_2O$  (base) :  $H_3O^+ = H_2O + H^+$  ;       $H_2O$  (acide) /  $HO^-$  :  $H_2O = HO^- + H^+$

Dans une solution aqueuse, l'eau  $H_2O$ , les ions oxonium  $H_3O^+$  et hydroxyde  $HO^-$  sont en équilibre :



On notera :  $h = a(H_3O^+)_{eq}$  et  $a(HO^-)_{eq} = \omega$  =>  $Ke = h \omega$  et  $pKe = -\log(Ke) = 14,0$  <=>  $Ke = 10^{-pKe}$

## Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau

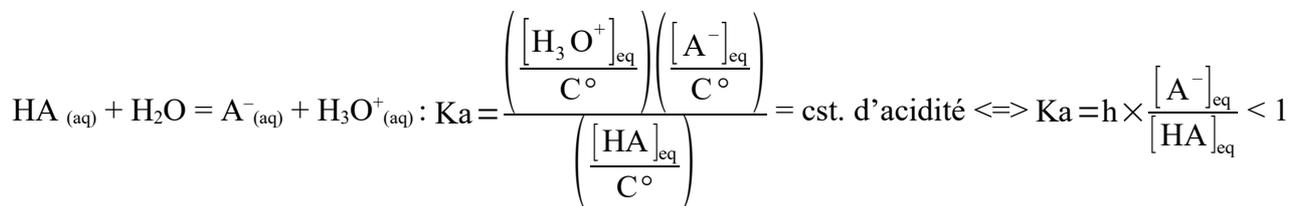
On peut différencier trois sortes de couple acide / base dans l'eau en fonction de leur réaction respective avec l'eau qui est à la fois le solvant et une espèce acido-basique amphotère :

- Les couples HA acide indifférent /  $A^-$  base FORTE (exemple :  $CH_3OH / CH_3O^-$ )  
HA ne réagit pas avec l'eau → HA est un acide indifférent dans l'eau,  
 $A^-$  réagit totalement avec l'eau →  $A^-$  est une base FORTE dans l'eau,
- Les couples HA acide FORT /  $A^-$  base indifférente (exemple :  $HCl / Cl^-$ )  
HA réagit totalement avec l'eau → HA est un acide FORT dans l'eau,  
 $A^-$  ne réagit pas avec l'eau →  $A^-$  est une base indifférente dans l'eau,
- Les couples HA acide faible /  $A^-$  base faible (exemple :  $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ )  
HA réagit partiellement avec l'eau → HA est un acide faible dans l'eau,  
 $A^-$  réagit partiellement avec l'eau →  $A^-$  est une base faible dans l'eau.

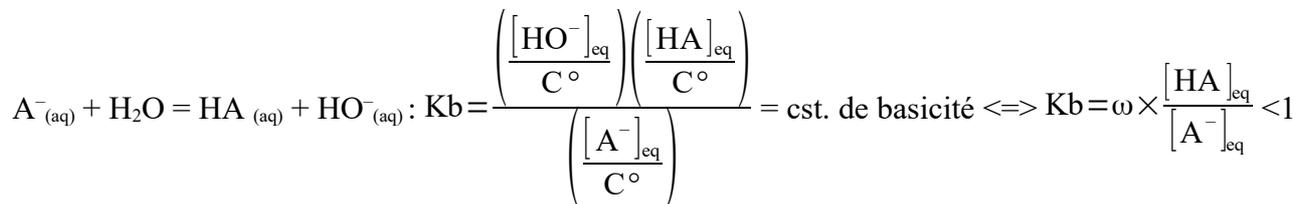
Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction équilibrée de l'acide HA (ou de la base  $A^-$ ) avec l'eau par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité (ou de basicité).

### Constantes d'acidité et de basicité des couples acide faible / base faible

#### **Couple acide faible / base faible (HA / $A^-$ )**



On définit  $pK_a = -\log(K_a) > 0$  qui ne dépend que de T et du couple  $\Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$



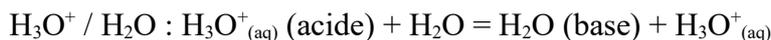
On définit  $pK_b = -\log(K_b) > 0$  qui ne dépend que de T et du couple  $\Rightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

On peut vérifier que :  $K_a K_b = h \omega = K_e \Leftrightarrow K_a = \frac{K_e}{K_b} > K_e$  et  $K_b = \frac{K_e}{K_a} > K_e$ .

Donc la seule connaissance de  $pK_a$  peut caractériser le couple acide faible / base faible HA /  $A^-$ .

$pK_a$  est compris entre 0 et  $pK_e$  ; et  $pK_b = pK_e - pK_a$  est aussi compris entre 0 et  $pK_e$ .

## Couples de l'eau



$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]} = 1 \text{ et } pK_a = 0 \text{ pour toute T.}$$

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  est l'espèce acide faible la plus forte (la plus réactive) présente en solution aqueuse.



$$K_a = K_e = K_w \text{ et } pK_a = pK_e = 14,0 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$\text{HO}^-$  est l'espèce basique faible la plus forte (la plus réactive) présente en solution aqueuse.

## Extrapolation des valeurs de pKa pour les acides FORTS et les bases FORTES

En étudiant les couples acide / base dans d'autre solvant que l'eau (H.P.), on peut par corrélation et extrapolation établir des valeurs théoriques de pKa pour les couples acide FORT / base indifférente et acide indifférent / base FORTE.

Les résultats sont les suivants :

**pKa (acide FORT / base indifférente) < 0 ;**                    **exemple :**  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  pKa = - 7

**pKa (acide indifférent / base FORTE) > 14,0 ;**                    **exemple :**  $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$  pKa = 38

## Classement des couples acide base

### Acide faible et base faible

- Un acide faible et d'autant « plus fort » qu'il cède plus facilement un proton à l'eau :  
 $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ; c'est-à-dire que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Soit  $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  augmentent et  $[\text{HA}]_{\text{eq}}$  diminue, donc  $K_a$  est plus grand et  $pK_a$  est plus petit.

- Une base faible est d'autant « plus forte » quelle capte plus facilement un proton de l'eau :  
 $\text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HA}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  ; c'est-à-dire que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Soit  $[\text{HA}]_{\text{eq}}$  et  $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$  augmentent et  $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$  diminue, donc  $K_b$  est plus grand,  $K_a$  est plus petit et  $pK_a$  est plus grand.

### Acide FORT

L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide faible ( $pK_a = 0$ ) « le plus fort » dans l'eau, tout acide « plus fort » que l'ion oxonium ne peut pas exister dans l'eau => c'est donc un acide FORT en solution aqueuse, car il réagit totalement avec l'eau pour donner quantitativement les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ , on dit aussi qu'il est complètement dissocié => «  $pK_a < 0$  ».

**Exemples :**                     $\text{HNO}_3$  (acide nitrique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;                     $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$  pKa = - 1

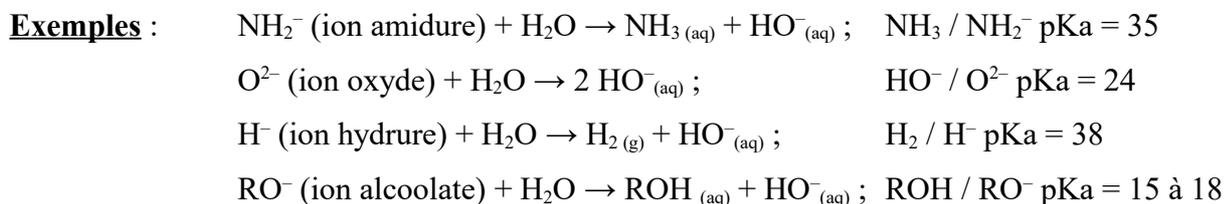
$\text{HBr}$  (acide bromhydrique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;                     $\text{HBr} / \text{Br}^-$  pKa = - 8

$\text{HCl}$  (acide chlorhydrique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;                     $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  pKa = - 7

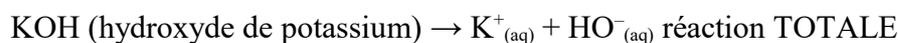
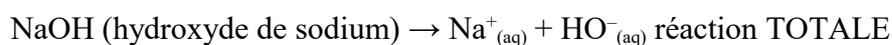
$\text{H}_2\text{SO}_4$  (acide sulfurique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$  pKa = - 3

## Base FORTE

L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  est la base faible ( $\text{pK}_a = 14,0$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) « la plus forte » dans l'eau, toute base « plus forte » que l'ion hydroxyde ne peut pas exister dans l'eau  $\Rightarrow$  c'est donc une base FORTE en solution aqueuse, car elle réagit totalement avec l'eau pour donner quantitativement les ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ , on dit aussi qu'elle est complètement protonée  $\Rightarrow$  «  $\text{pK}_a > 14,0$  » à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



**N.B. :** on peut obtenir des solutions de « base FORTE » par dissolution d'hydroxyde métallique solide, les exemples les plus courants sont les solutions de soude NaOH et de potasse KOH :



## Échelle acido-basique

On place par convention sur un axe vertical gradué en  $\text{pK}_a$  la base à gauche et l'acide à droite par rapport à la valeur du  $\text{pK}_a$  de leur couple.

Base	↑	Acide	pKa
$\text{NH}_2^-$		$\text{NH}_3$	32
$\text{CH}_3\text{O}^-$		$\text{CH}_3\text{OH}$	18
$\text{HO}^-$		$\text{H}_2\text{O}$	14
$\text{NH}_3$		$\text{NH}_4^+$	9
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	5
$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_3\text{O}^+$	0
$\text{CH}_3\text{OH}$		$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	-3
$\text{Cl}^-$		$\text{HCl}$	-5

- Quand le  $\text{pK}_a$  d'un acide diminue, on dit que l'acide est de + en + fort, c'est-à-dire qu'il a tendance à céder un proton plus facilement ;
- Quand le  $\text{pK}_a$  d'une base augmente, on dit que la base est de + en + forte, c'est-à-dire qu'elle a tendance à capter un proton plus facilement ;
- Un acide faible dans l'eau doit être plus faible que l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  et plus fort que l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Une base faible dans l'eau doit être plus faible que l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et plus forte que l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Le  $\text{pK}_a$  d'un couple acide / base faible dans l'eau est compris entre 0 et  $14,0$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .