

- I Présentation ..... 1
  - 1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX) ..... 1
  - 2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant ..... 2
- II Force d'un acide ou d'une base ..... 3
  - 1.) Définition ..... 3
  - 2.) Les domaines de prédominance ..... 4
- III Concurrence entre deux couples acide/base ..... 5
  - 1.) Principe ..... 5
  - 2.) Conséquence : effet nivelant de l'eau ..... 6
  - 3.) La réaction prépondérante ..... 6
- IV Exemples ..... 7
  - 1.) Acide seul dans l'eau ..... 7
  - 2.) Base seule dans l'eau ..... 7
  - 3.) Réaction quasi-totale : Réaction de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> sur l'ammoniaque NH<sub>3</sub> ..... 8
  - 4.) Réaction quasi-nulle : Dissolution du fluorure d'ammonium NH<sub>4</sub> F<sub>(s)</sub> dans l'eau ..... 8

I Présentation

1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX)

Un **acide** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de libérer un proton H<sup>+</sup>.

Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé **polyacide**.

Une **base** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H<sup>+</sup>.

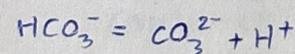
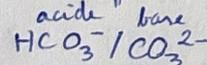
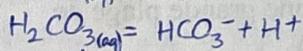
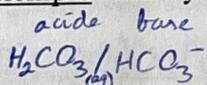
Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée **polybase**.

A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

On parlera de **couple acide-base** Acide / Base. **Acide = Base + H<sup>+</sup>**

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un **ampholyte**. On dit qu'elle est **amphotère**.

Exemple : ion hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

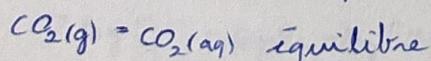


HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ampholyte

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) diacide

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dibase

En fait H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) correspond  $CO_2(aq) + H_2O$  solvant



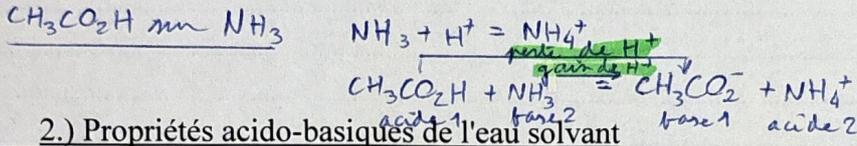
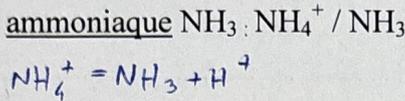
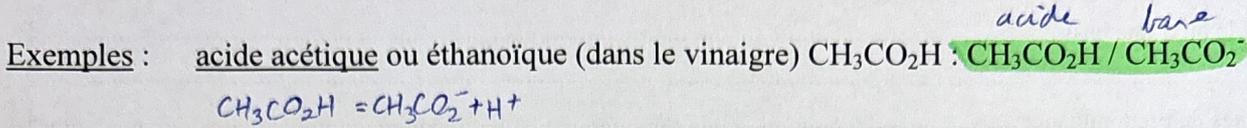
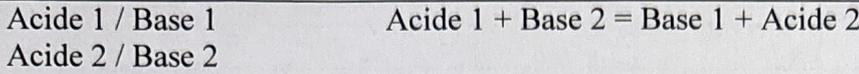
CO<sub>2</sub>(g), en se dissolvant dans l'eau, entraîne une acidification des océans : modification du pH, destruction des coraux.



Islande, Namaskaro : mares de boues grisées par le soufre, brûlées par l'acide sulfurique.

Les protons  $H^+$  n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capter.

Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

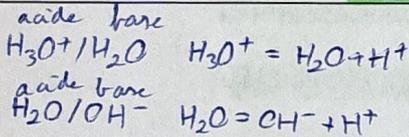


2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium  $H_3O^+$  :  $H_3O^+ / H_2O$

c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde  $OH^-$ .       $H_2O / OH^-$

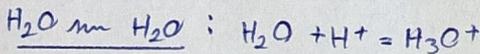
La réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples de l'eau est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre le produit ionique de l'eau :  $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C.



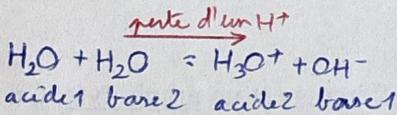
$K^o = \frac{(a_{H_3O^+}) \times (a_{OH^-})}{a_{H_2O}^2}$

$K^o = [H_3O^+][OH^-]$

note  $K_e$ , sans dimension



$a_{H_2O} = 1$  solvant       $a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{c^o}$        $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$   
 $c^o = 1 \text{ mol/L (TMM)}$        $a_{OH^-} = \frac{[OH^-]}{c^o}$       EI excès 0 0  
 Eq excès x x      / m conc.



$K^o = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{1^2 \times (c^o)^2}$

$\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-]$

$K_e = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_e}$

À 25°C  $K_e = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = x = 10^{-7} \text{ mol/L}$

On définit le potentiel hydrogène de la solution  $pH = -\log(a_{H_3O^+})$

La concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse peut varier sur une grande plage de valeurs. On utilise donc une échelle plus adaptée avec la mesure du pH de la solution

Pour une solution diluée :  $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^o}\right)$  donc  $[H_3O^+] = c^o 10^{-pH}$

$[H_3O^+]$  est la concentration en oxonium dans la solution aqueuse.

$c^o$  est la concentration standard qui a toujours la même valeur :  $c^o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$\log()$  représente la fonction logarithme décimal :  $y = \log x \Leftrightarrow x = 10^y$ .

On mesure expérimentalement le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre, muni d'une sonde pH-métrique.

$pK_e = -\log(K_e) = 14$  à 25°C

$pK_e = pH + pOH$

$pH = -\log [H_3O^+] = 7$  pour l'eau pure

démo:  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$\Rightarrow \log K_e = \log([H_3O^+][OH^-])$

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

$pK_e = -\log K_e = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$

$\Rightarrow pK_e = pH + pOH$  ou  $pOH = -\log [OH^-]$

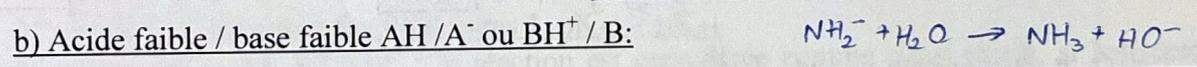
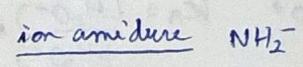
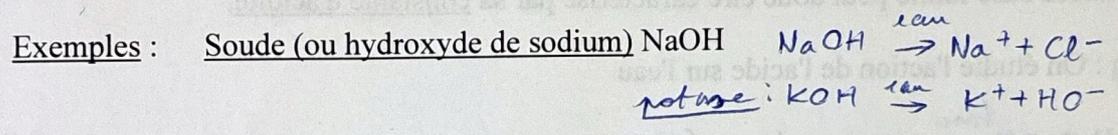
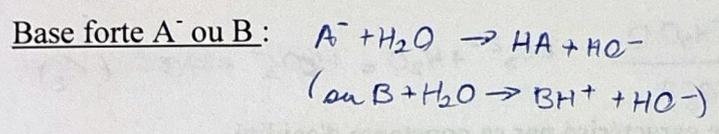
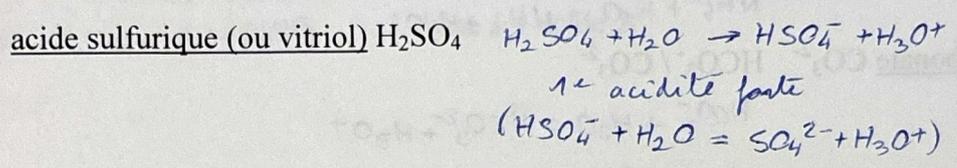
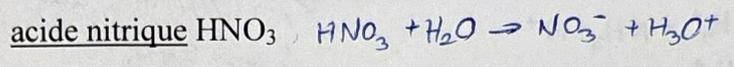
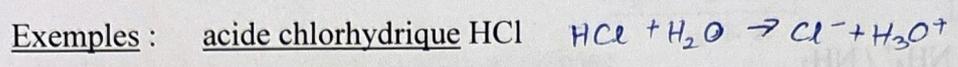
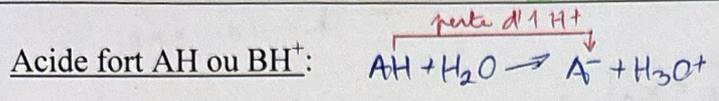
## II Force d'un acide ou d'une base

### 1.) Définition

Le solvant eau joue le rôle d'acide ou de base ;

#### a) Acide fort ou base forte

Un **acide ou une base** sont **forts** lorsque la réaction acido-basique sur l'eau est totale. Les bases ou acides conjugués sont dits **indifférents** : ils ne réagissent pas sur l'eau.

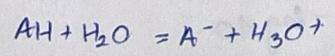


Un **acide ou une base** sont dits **faibles** si leur réaction sur l'eau n'est pas totale. Les acides et les bases conjugués seront aussi **faibles**.

La réaction de l'acide faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée **constante d'acidité** K<sub>A</sub>.

La réaction de la base faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée **constante de basicité** K<sub>B</sub>.

#### Acide faible AH ou BH<sup>+</sup>:



$$K^o = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C^o \times 1} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = K_A \quad (1)$$

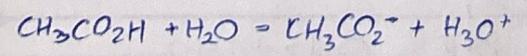
où C<sup>o</sup> = 1 mol/l sans dim. ne dépend que de T°.

$$pK_A = -\log K_A \text{ donnée en f. de } T^\circ$$

$$(1) \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} = \log K_A - \log [H_3O^+] = -pK_A + pH$$

#### Exemples : Acide acétique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>



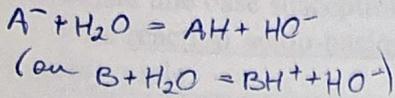
$$K_A = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]C^o \times 1}$$

$$\Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Acide + fort si l'équilibre est déplacé vers 1. (direct)

$$\Rightarrow K^o = K_A + \text{grande}$$
$$\Rightarrow pK_A + \text{petit}$$

Base faible A<sup>-</sup> ou B :



$$K^o = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]C^o \times 1} \Rightarrow K_B = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]}$$

$$K_A K_B = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} \Rightarrow K_A K_B = K_e$$

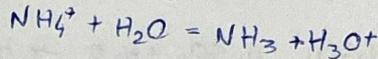
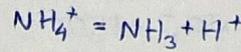
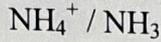
$$\Rightarrow -\log K_A - \log K_B = -\log K_e$$

$$\Rightarrow pK_A + pK_B = pK_e$$

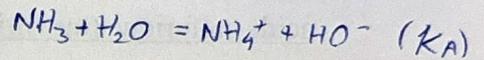
Rq: Tout couple acide faible / base faible est défini par K<sub>A</sub> (ou pK<sub>A</sub>)

Exemple :

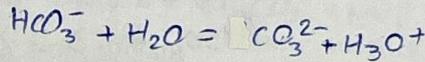
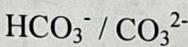
Ammoniaque NH<sub>3</sub>



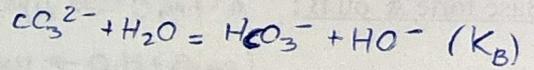
$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$



ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

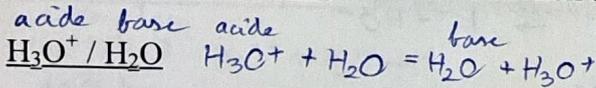


$$K_A = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$



Un couple acide faible/base faible peut donc être caractérisé par sa constante d'acidité.

Pour les couples de l'eau : On étudie l'action de l'acide sur l'eau

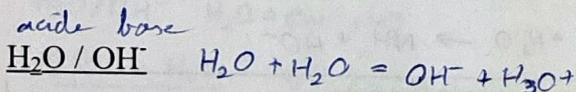


$$K_A = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} \times \frac{1}{1}$$

$$K_A = 1$$

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_A = 0$$



$$K_A = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{1^2 \times (C^o)^2}$$

$$K_A = K_e$$

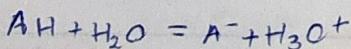
$$pK_A = pK_e$$

$$pK_A = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

2.) Les domaines de prédominance

a) Couple acide faible/base faible AH/A<sup>-</sup>

Démo diagramme de prédominance :



$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$

• Si [AH] = [A<sup>-</sup>] ⇒ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = K<sub>A</sub> ⇒ pH = pK<sub>A</sub>

• [AH] >> 10[A<sup>-</sup>] AH prédomine sur A<sup>-</sup>

([AH] > [A<sup>-</sup>] AH est majoritaire)

$$\Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10}$$

$$\textcircled{1} \frac{K_A}{[H_3O^+]} \leq \frac{1}{10}$$

Diagramme de prédominance

$$\Rightarrow \log K_A - \log [H_3O^+] \leq \log \left(\frac{1}{10}\right)$$

$$\Rightarrow pH - pK_A \leq -\log 10$$

$$\Rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_A - 1 \rightarrow \text{refaire par pin des man de}$$

De même [A<sup>-</sup>] >> 10[AH] ⇒ pH > pK<sub>A</sub> + 1

