

THEME 2 - CHAP 2

ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES EN SOLUTION

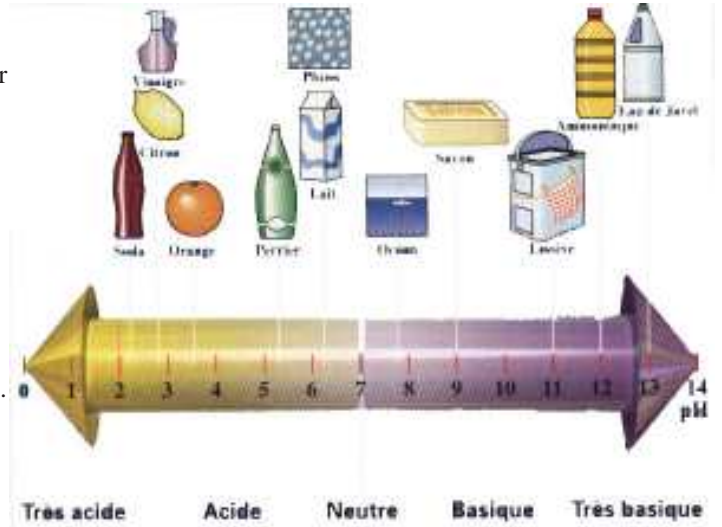
1. ECHELLE DE pH

Sur les étiquettes d'eau minérales, on peut lire pH suivi d'une valeur voisine de 7. Le pH est une grandeur liée à l'acidité.

La valeur du pH est comprise entre

- Les solutions acides ont un pH à 7.
- L'eau pure a un pH égal à 7: elle est dite
- Les solutions basiques ont un pH à 7.

Une solution est: - d'autant plus acide que son pH
 - d'autant plus basique que son pH est



2. LE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES.

2.1. DEFINITION.

Toute solution contient des ions H_3O^+ . La concentration molaire de ces ions peut varier de manière considérable: de quelques mol.L⁻¹ (dans des solutions fortement acides) à quelques 10⁻¹⁵ mol.L⁻¹ (dans des solutions fortement basiques). La grandeur pH permet de comparer commodément les valeurs des concentrations des ions H_3O^+ dans diverses solutions.

Pour se rendre compte de l'échelle importante des grandeurs de la concentration en ions oxonium qui ne peuvent être représentés sur un axe à une échelle unitaire, on peut visualiser les concentrations à l'aide d'une échelle de longueurs:

solutions	acide nitrique	vinaigre	eau salée	hydroxyde de sodium
$[H_3O^+]$ (mol . L ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻¹³
exemple de longueurs représentées par un segment de 1,5 cm à différentes échelles	1,5 m	150 m	150 km	150 millions de km
échelle	10 ⁻¹ (1/100)	10 ⁻⁴ (1/10 000)	10 ⁻⁷ (1/10 000 000)	10 ⁻¹³ (1/10 000 000 000 000)

On préconisa alors d'utiliser une échelle logarithmique, la relation entre le pH et la concentration en ions oxonium d'une solution fut donnée en 1909:

On retiendra que le pH est lié à la concentration des ions H_3O^+ par la relation:

Dans cette relation $[H_3O^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution exprimée en mol.L⁻¹.

Exemple 1.

Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant des ions oxonium de concentration $[H_3O^+] = 3,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹

.....

Inversement la valeur du pH permet de calculer la concentration molaire des ions H_3O^+ , par la relation $[H_3O^+] =$

Exemple 2.

Calculer la concentration en ions oxonium d'une solution aqueuse de pH = 8,2

.....

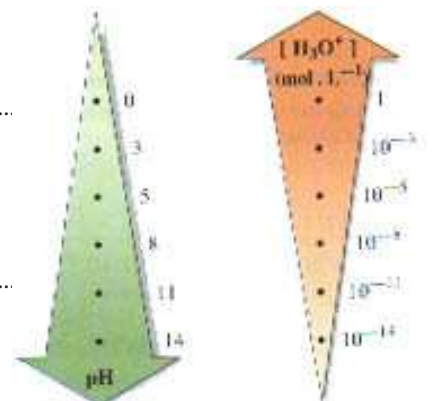
Exemple 3.

Calculer la concentration en ions oxonium d'une solution aqueuse de pH = 6,2

.....

Remarque.

Lorsque la concentration en ions H_3O^+ , le pH
 et inversement.



2.2. MESURE DU pH.



La mesure approchée du pH se détermine à l'aide de

C'est un papier imprégné d'un mélange d'indicateurs colorés. Ce papier change de couleur en fonction du pH de la solution.

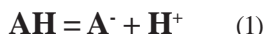
Une détermination précise du pH s'effectue à l'aide d'un



3. THEORIE DE BRONSTED DES ACIDES ET DES BASES.

3.1. DEFINITIONS

Un **acide** AH au sens de Brønsted est une entité chimique capable de



Acide	Nom	Demi-équation
HCl	Chlorure d'hydrogène	$HCl = Cl^- + H^+$
CH ₃ -COOH	acide acétique	$CH_3-COOH = CH_3-COO^- + H^+$
NH ₄ ⁺	ion ammonium	$NH_4^+ = NH_3 + H^+$
H ₃ O ⁺	ion oxonium	$H_3O^+ = H_2O + H^+$
H ₂ O	eau	$H_2O = HO^- + H^+$

Une **base** B au sens de Brønsted est une entité chimique capable de



Base	Nom	Demi-équation
NH ₃	ammoniac	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$
CH ₃ -COO ⁻	ion acétate	$CH_3-COO^- + H^+ = CH_3-COOH$
Cl ⁻	ion chlorure	$Cl^- + H^+ = HCl$
HO ⁻	ion hydroxyde	$HO^- + H^+ = H_2O$
H ₂ O	eau	$H_2O + H^+ = H_3O^+$

3.2. LES COUPLES ACIDE / BASE ET LA DEMI-EQUATION ACIDO-BASIQUE.

Quand un acide fournit un proton H⁺, il produit une espèce chimique capable de fixer ce proton. Dans la demi-équation (1), l'espèce chimique A⁻ est donc une base, la de l'acide considéré.

De même, quand une base capte un proton H⁺, elle engendre une espèce chimique susceptible de perdre ce proton. Dans la demi-

équation (2) l'espèce chimique BH est donc un acide, l'..... de la base considérée.

A tout acide correspond donc une base et à toute base correspond un acide. L'ensemble de deux espèces conjuguées (un acide et sa

base conjuguée ou une base et son acide conjugué) constitue un (l'acide est écrit avant la base).

Un couple acide/base, est l'ensemble d'un acide et d'une base qui se correspondent dans les réactions acido-basiques.

On associe une demi-équation acido-basique, qui peut être écrite dans un sens ou dans l'autre: **Acide = Base + H⁺**

Couple	Nom de l'acide	Nom de la base
$NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$	ion ammonium	ammoniac
$CH_3-COOH_{(aq)} / CH_3-COO^-_{(aq)}$	acide acétique	ion acétate
$H_3O^+_{(aq)} / H_2O$	ion oxonium	eau
$H_2O / HO^-_{(aq)}$	eau	ion hydroxyde

Johannes Nicolaus Brønsted
(1879 - 1947)



Chimiste danois, contribua grandement à l'avancée de l'électrochimie.

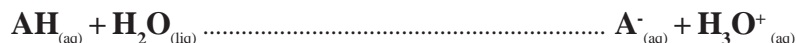
La première théorie intéressante, concernant les acides et les bases en solution aqueuse, est celle du Suédois Arrhénius.

En 1923, Brønsted, associé au chimiste anglais Lowry, propose une autre théorie plus générale que celle d'Arrhénius: " Est acide tout composé pouvant perdre un proton; la base est le composé susceptible de le capter."

Il existe une théorie plus moderne des acides et des bases, due à Gilbert Lewis.

4. ACIDE FORT & ACIDE FAIBLE

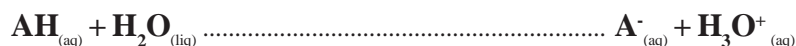
Un **acide fort** est un acide qui réagit avec l'eau. Il dans l'eau, seule la existe en solution aqueuse et est indifférente à l'eau (elle ne réagit pas avec l'eau). On pourra écrire l'équation:



On aura alors la relation entre la concentration C de la solution et la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Un **acide faible** est un acide qui réagit avec l'eau. Il dans l'eau.

On pourra écrire l'équation:



On aura alors la relation entre la concentration C de la solution et la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Exemple 4.

Une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ possède un pH égal à 3,1.

1. Calculer la concentration en ions H_3O^+ .

.....

2. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou un acide faible ?

.....

3. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ avec l'eau.

.....

Exemple 5.

Une solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ possède un pH égal à 4,0.

1. Calculer la concentration en ions H_3O^+ .

.....

2. L'acide chlorhydrique est-il un acide fort ou un acide faible ?

.....

3. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide HCl avec l'eau.

.....

5. CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UNE REACTION ACIDO BASIQUE.

5.1. DEFINITION.

Pour un acide faible, l'équilibre chimique entre HA et A⁻ se traduit donc par la réaction réversible suivante: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Par définition la grandeur Ka appelée..... et caractéristique du couple HA/A⁻, a pour expression

$$K_a = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}$$

Exemple 6.

On considère la réaction $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{Aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$ Donner l'expression de sa constante d'équilibre Ka

On définit également la grandeur suivanteest aussi caractéristique du couple HA/A⁻.

Exemple 7.

On donne la valeur $K_a = 5 \times 10^{-11}$, grandeur caractéristique du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide HCO_3^- avec l'eau.

2. En déduire la valeur du pKa de ce couple.

Exemple 8.

On donne la valeur $K_a = 6,3 \times 10^{-10}$, grandeur caractéristique du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. En déduire la valeur du pKa de ce couple.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide NH_4^+ avec l'eau.

2. En déduire la valeur du pKa de ce couple.

5.2. DOMAINES DE PREDOMINANCE.

A partir des définitions du pH, du pKa et des propriétés mathématiques liées au logarithme, on peut démontrer

$$\text{pH} = \dots\dots\dots + \log \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}$$

Cette relation, caractéristique d'un couple acide/base, conduit à définir trois cas:

● Si $\text{pH} = \text{pKa}$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 1$ soit $[\text{A}^-]_f = [\text{AH}]_f$

Les deux espèces AH et A⁻ ont des concentrations molaires finales identiques.

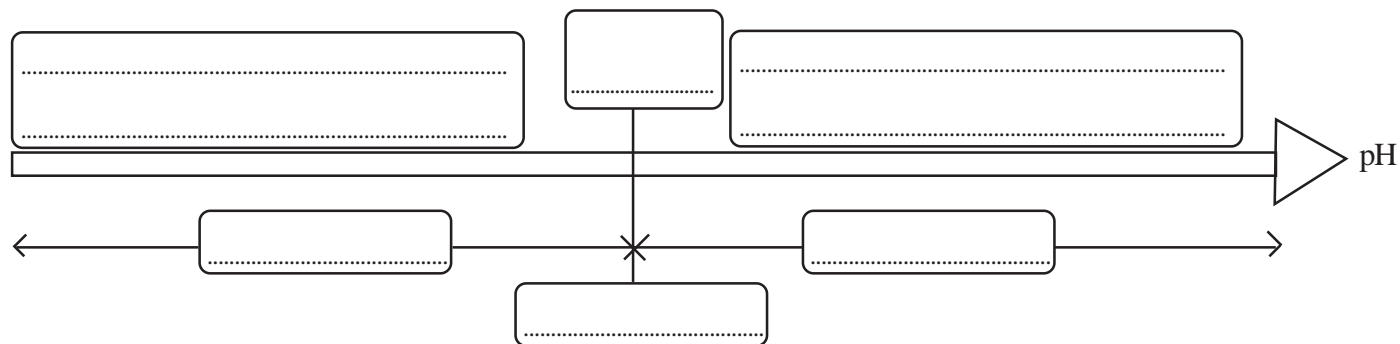
● Si $\text{pH} > \text{pKa}$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 1$ soit $[\text{A}^-]_f > [\text{AH}]_f$

La forme basique A⁻ prédomine dans la solution.

● Si $\text{pH} < \text{pKa}$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 1$ soit $[\text{A}^-]_f < [\text{AH}]_f$

La forme acide AH prédomine dans la solution.

On définit ainsi les domaines de prédominance de l'acide HA et de sa base conjuguée A⁻.



Exemple 9.

L'acide benzoïque C₆H₅-COOH appartient au couple C₆H₅-COOH / C₆H₅-COO⁻ et a pour valeur de pK_a = 4,2. Le pHmètre indique 3,1 pour le pH d'une boisson.

1. Ecrire l'équation de réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

.....

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple.

3. En déduire l'espèce prédominante dans la boisson.

.....

Exemple 10.

Soit une solution pH = 5 contenant le couple acide méthanoïque / ion méthanoate H-COOH / H-COO⁻ et a pour valeur de pK_a = 4,2.

1. Ecrire l'équation de réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

.....

2. Quelle sera l'espèce prédominante dans la boisson.

5.3. APPLICATION AUX INDICATEURS COLORES DE pH.

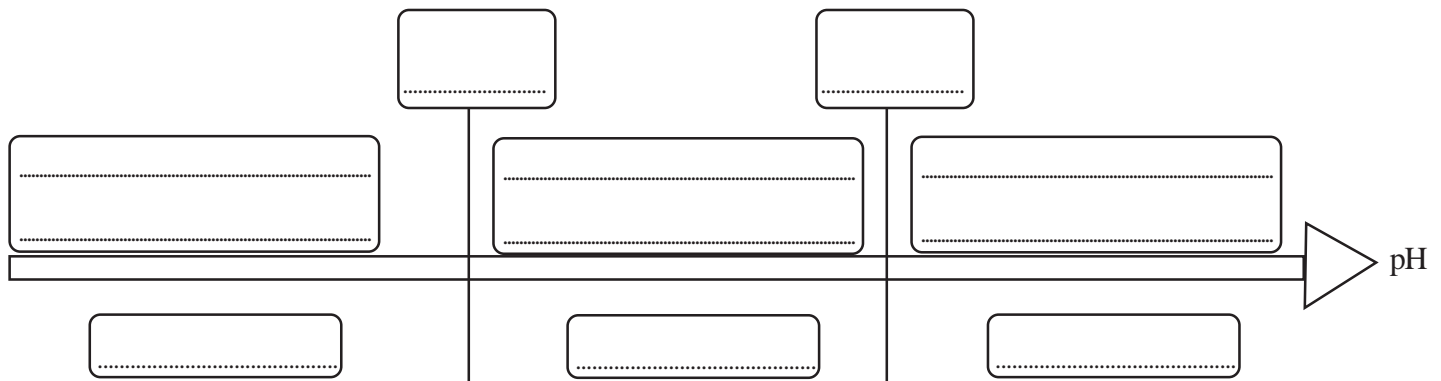
De manière plus générale, les indicateurs colorés de pH sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont Notons HInd et Ind⁻ les espèces acides et basique d'un indicateur coloré.

En solution aqueuse, le couple HInd / Ind⁻, de constante d'acidité K_a, est en équilibre selon l'équation

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution. Pour le couple HInd / Ind⁻, comme pour tout couple acide / base, on peut écrire:

$$\text{pH} = \dots\dots\dots + \log \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}$$

On définit ainsi trois domaines:



Quand le pH est compris entre pK_a - 1 et pK_a + 1, la couleur observée est un mélange des deux couleurs correspondant aux formes acide et basique: c'est la

Exemple 11.

On donne le pK_a = 6,8 du Bleu de Bromothymol (BBT). Tracer le diagramme de prédominance.

Exemple 12.

On donne le pK_a = 4,2 de l'hélianthine. Tracer le diagramme de prédominance.

Remarque.

Les indicateurs colorés, c'est-à-dire les couples acide/base dont les espèces conjuguées présentent deux teintes différentes, ont un rôle important dans la chimie analytique, notamment dans les dosages. Nous reviendrons sur cette importance dans le prochain chapitre.

domaine de prédominance	domaine de prédominance	indicateur coloré hélianthine	zone de virage
-------------------------	-------------------------	----------------------------------	----------------

6. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDO-BASIQUES.

On retiendra:

Un acide est d'autant plus faible que le K_a du couple auquel il appartient est

et donc que son pK_a est

Une base est d'autant plus faible que le K_a du couple auquel elle appartient est

et donc que son pK_a est

Pour un couple acide/base, plus l'acide est et plus la base est.....

Exemple 13.

Classer les acides ci-dessous du plus fort au plus faible.

Acide	$C_3H_6O_3$	$C_3H_4O_3$	$C_2H_4O_2$	$C_9H_8O_4$
pKa	3,9	2,5	4,8	3,5

.....

.....

.....

Exemple 14.

Classer les bases ci-dessous du plus fort au plus faible.

Base	$C_3H_5O_3^-$	$C_3H_3O_3^-$	$C_2H_3O_2^-$	$C_9H_7O_4^-$
pKa	3,9	2,5	4,8	3,5

.....

.....

.....

Comparer le résultat obtenu avec le classement opéré ci-dessus

Compléter alors les phrases suivantes

Plus pK_a est et K_a, plus l'acide est fort et sa base conjuguée est.....

Plus pK_a est et K_a, plus l'acide est faible et sa base conjuguée est.....

6. APPLICATION EN BIOLOGIE

L'acide urique joue un rôle important dans les organismes vivants; il est présent en faible quantité dans le sang. C'est un produit de dégradation naturel de l'organisme. Une augmentation de sa concentration, appelée hyperuricémie, entraîne des affections comme la goutte

L'acide pyruvique est un des acides faibles produits par les organismes vivants et qui doit être éliminé par les reins; il est transformé en acide lactique, ce qui peut provoquer fatigue musculaire et crampes