

<http://personnel.univ-reunion/briere>

P.C.E.M.1 – PHYSICOCHIMIE DES SOLUTIONS ACQUEUSES

Cours de Thierry BRIERE

ACIDE ET BASES

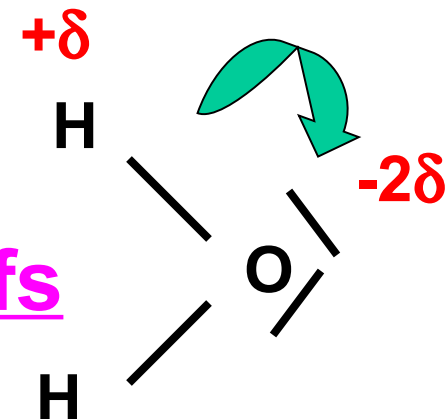
Aspects qualitatifs



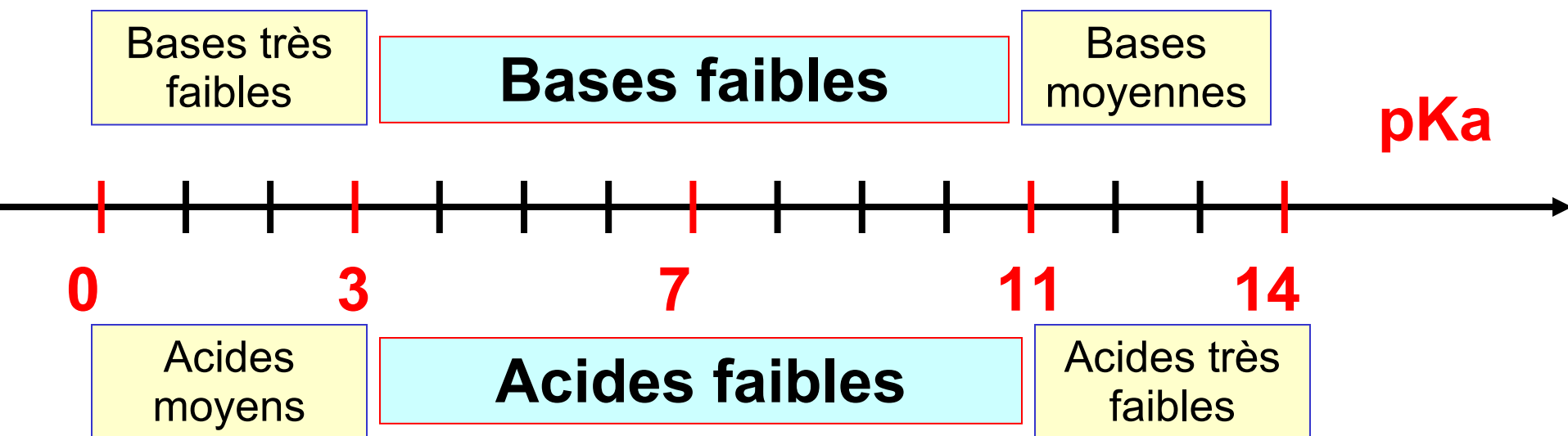
Cette page est mise à disposition sous un contrat Creative Commons.

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://personnel.univ-reunion/briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

ACIDES ET BASES



Première Partie : Aspects Qualitatifs



AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

Des mesures précises de conductivité ont montré que l'eau ultra-pure (distillée 7 fois) était très légèrement conductrice du courant électrique.

Cette expérience montre qu'il existe des ions (présents en très faible quantité) dans l'eau pure.

Les molécules d'eau se dissocient donc et sont transformées en ions Hydrogène H^+ et hydroxyde OH^- .

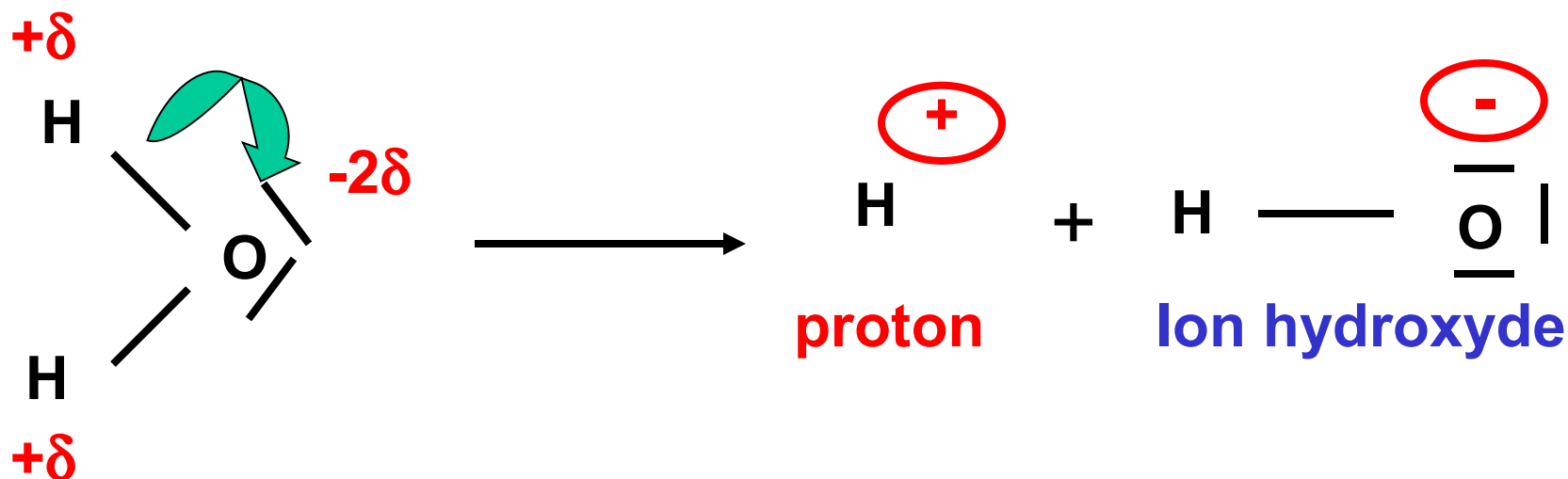
Cette dissociation s'explique par la rupture d'une liaison O-H

Cette liaison est en effet fortement polarisée en raison de la grande différence d'électronégativité entre les atomes d'Hydrogène ($X_H = 2,2$) et d'Oxygène ($X_O = 3,44$).

Polarisation de la liaison OH



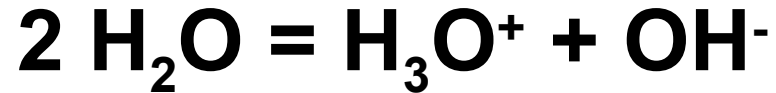
Rupture de la liaison - Dissociation de l'eau



En réalité, le proton H^+ n'existe pas en solution.

Il est présent essentiellement sous forme d'ion hydronium H_3O^+

La véritable réaction implique donc deux molécules d'eau et s'écrit :



Comme pour tout équilibre chimique on peut définir sa constante d'équilibre.

$$K_R = a\text{H}_3\text{O}^+ a\text{OH}^- / a\text{H}_2\text{O}$$

Les activités des ions sont assimilables à leur concentrations car elles sont très faibles, l'activité de l'eau est l'unité puisqu'elle est le solvant.

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

$$K_R = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Cette constante d'équilibre est appelée Produit Ionique de l'eau et est notée K_e .

On a pu déterminer sa valeur : $K_e = 10^{-14}$ (à 25 °C)

Dans toute solution aqueuse, les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ seront présents et l'égalité $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e$ sera donc toujours vérifiée.

Dans le cas de l'eau pure, l'électroneutralité de la solution permet d'affirmer que les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont égales entre elles.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$$

On définit le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution comme le cologarithme décimal de l'activité des ions hydronium.

$$\text{pH} = -\log \{a(\text{H}_3\text{O}^+)\}$$

Si la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est peu élevée (solution diluée) on peut assimiler l'activité à la molarité.

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

Cette relation simplifiée cesse d'être valable pour une concentration en ion hydronium supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ soit pour un $\text{pH} < 1$.

On définit de même le pOH d'une solution comme le cologarithme décimal de la molarité des ions hydroxyde.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Ici aussi on devra utiliser l'activité des ions hydroxydes si leur concentration dépasse $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ soit un pOH < 1

Relation entre pH et pOH

Dans le cas général (à 25°C)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log K_e = 14$$

$$\text{Soit : } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Dans le cas de l'eau pure à 25°C

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \quad \text{Soit : pH} = \text{pOH} = 7$$

Le pH de l'eau pure est donc égal à 7.

Solution Acide

On appellera solution acide toute solution pour laquelle la concentration des ions hydronium est supérieure à celle des ions hydroxyde.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ et } [\text{OH}^-] < 10^{-7}$$

Pour une solution acide : pH < 7 et pOH > 7

Solution Basique

On appellera solution basique toute solution pour laquelle la concentration des ions hydroxyde est supérieure à celle des ions hydronium.

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$$

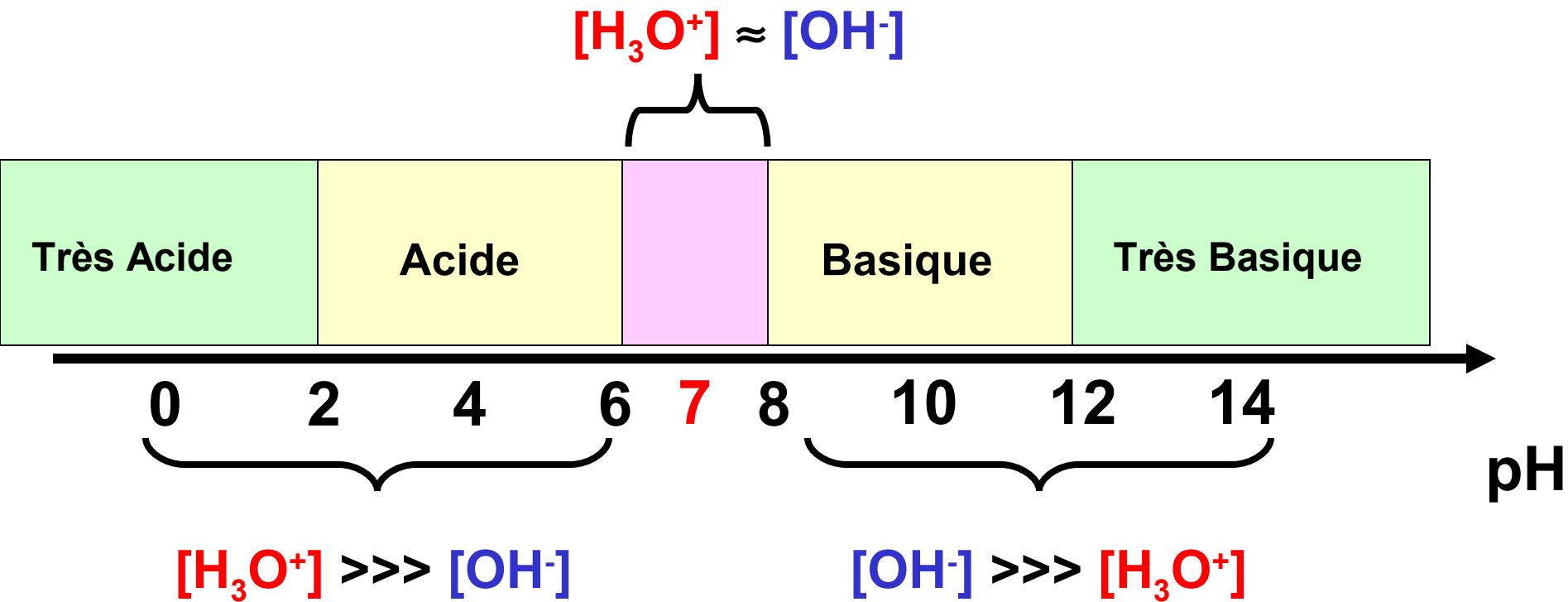
Pour une solution basique : $\text{pH} > 7$ et $\text{pOH} < 7$

Solution Neutre

Toute solution dont le pH sera égal à 7 (comme l'eau pure) sera appelée solution Neutre.

Toutefois, dans la pratique, les solutions très peu acides ou très peu basiques pourront être considérée comme quasiment neutre.

Une solution neutre aura donc un pH proche de 7 ($6 < \text{pH} < 8$)



L'échelle des pH se trouve dans la pratique limitée vers les pH trop faibles et les pH trop forts car la mesure et la définition même du pH implique des concentrations peu élevées. On se limite donc en général à $0 < \text{pH} < 14$.

Ceci ne signifie pas que le pH ne peut devenir négatif ou dépasser la valeur 14 mais signifie simplement que les choses se compliquent et que des précautions doivent être prises pour des concentrations élevées.

Théorie d'Arrhenius-Ostwald

Selon cette première théorie historique (1880) due essentiellement à Arrhénius (prix Nobel de chimie 1903) un acide est une substance contenant des atomes d'Hydrogène qui par dissociation dans l'eau vont se transformer en ions Hydrogène H^+ (c'est à dire en protons). Une base est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des ions hydroxyde OH^- .

Cette théorie n'est pas assez générale, en effet tous les acides ne contiennent pas d'atomes d'Hydrogène et toutes les bases ne contiennent pas le groupement Hydroxyle OH . D'autre part, cette théorie n'est applicable qu'aux seules solutions aqueuses.

Théorie de Bronsted-Lowry (1923)

Dans cette théorie beaucoup plus satisfaisante que la précédente, les acides sont des substances capables de donner des protons et les bases des substances capables d'accepter des protons.

Elle s'applique aux milieux non aqueux contrairement à la précédente et explique la basicité de substances ne contenant pas le groupement Hydroxyle.

Un défaut subsiste néanmoins : les acides de Bronsted doivent toujours posséder des atomes d'Hydrogène.

C'est cette théorie que nous utiliserons essentiellement par la suite car elle permet d'expliquer simplement la majorité des faits chimiques étudiés ici.

Théorie de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes.

Un acide de Lewis est une substance qui possède une lacune électronique et une base une substance possédant un doublet électronique libre.

Cette théorie explique en particulier l'acidité de substances ne possédant pas d'atomes d'Hydrogène.

Elle est néanmoins « trop générale » et s'applique à des réactions qui n'ont souvent que peu de rapports avec les réactions acido-basiques au sens courant du terme. Nous ne l'étudierons pas dans ce chapitre.

Couples Acide / Base conjugués de Bronsted

Un acide en perdant un proton va se transformer en une base capable d'accepter à son tour un proton pour redonner l'acide de départ.

Deux substances pouvant ainsi se transformer l'une dans l'autre par gain ou perte d'un proton constituent un couple **Acide / Base** conjugués de Bronsted.



Perte d'un proton



Gain d'un proton



Couple **Acide / Base** conjugués

Exemples de couples **acide** / **base** conjugués



Réaction acide-base

Acide 1 \rightarrow **Base 1** + **H⁺** (1/2 réaction fictive de perte du proton)

Base 2 + **H⁺** \rightarrow **Acide 2** (1/2 réaction fictive de gain du proton)

Acide 1 + **Base 2** = **Base 1** + **Acide 2**

L'équation bilan de la réaction est la somme des deux 1/2 réactions.

L'acide d'un couple donne son proton à la base d'un autre couple. L'acide est transformé en sa base conjuguée et la base est transformée en son acide conjugué.

Le proton échangé n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il n'est ni créé, ni détruit.

Une réaction acide-base selon Bronsted est donc un simple transfert de proton de l'acide 1 à la base 2.

Cas de l'eau

Dans la très grande majorité des cas les réactions acido-basiques se déroulent en solution aqueuse.

L'eau va donc intervenir, et nous avons vu que l'eau pouvait être considérée à la fois comme un acide de Bronsted ou comme une base de Bronsted.

L'eau est un acide de Bronsted capable de libérer un proton.

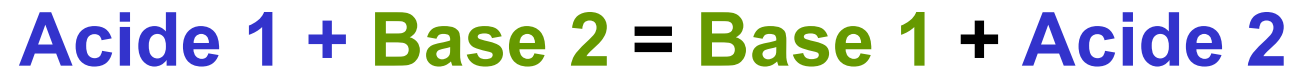
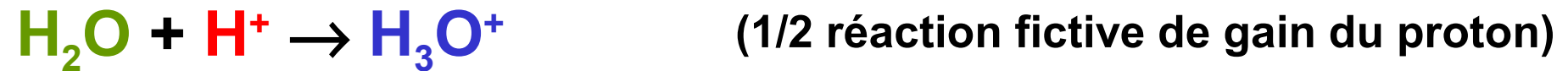
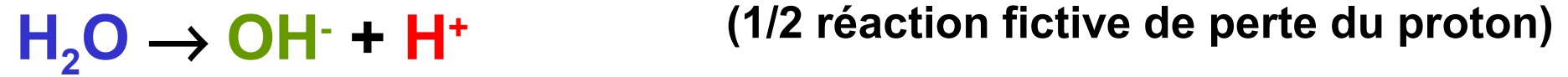


L'eau est une base de Bronsted capable de fixer un proton.



De telles substances, à la fois acide et basique, sont appelées des **ampholythes** ou substances **amphotères**.

L'eau pourra donc réagir sur elle même au cours d'une réaction acido-basique classique.



L'équation bilan de la réaction est la somme des deux 1/2 réactions.

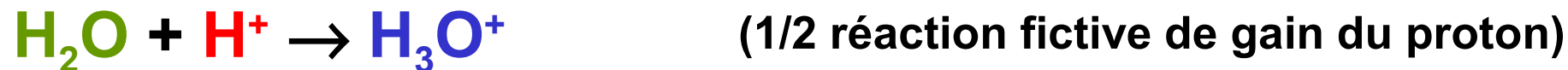
On retrouve la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

La **base** conjuguée de l'eau est l'ion hydroxyde OH^- .

L'**acide** conjugué de l'eau est l'ion hydronium H_3O^+ .

Réaction des acides sur l'eau

L'acide 1 réagit avec l'eau qui joue donc le rôle de la base 2. L'acide est transformé en sa base conjuguée et l'eau en son acide conjugué H_3O^+ .



L'équation bilan de la réaction est la somme des deux 1/2 réactions.

Cette réaction est généralement écrite sous les formes :



En solution aqueuse, un acide est une substance capable de protonner H_2O .

Réaction des bases sur l'eau

La base 1 réagit avec l'eau qui joue donc le rôle de l'acide 2. La base est transformé en son acide conjugué et l'eau en sa base conjugué OH⁻.



L'équation bilan de la réaction est la somme des deux 1/2 réactions.

Cette réaction est généralement écrite sous les formes :



En solution aqueuse, une base est une substance capable de « déprotonner » H₂O.

Aspect cinétique

D'un point de vue cinétique, le transfert de proton (contrairement à l'échange d'électron en oxydoréduction) est toujours extrêmement rapide. Les réactions acide-base seront donc toujours des réactions rapides.

Aspects thermodynamique

Les réactions acido-basiques sont des équilibres chimiques ordinaires et on pourra bien entendu leur appliquer les lois habituelles de la thermodynamique chimique et tout particulièrement la loi d'action des masses.

En solution aqueuse l'activité de l'eau solvant sera considérée comme égale à l'unité et l'eau n'apparaîtra donc pas dans l'expression des constantes d'équilibre.

Constante d'acidité : K_a

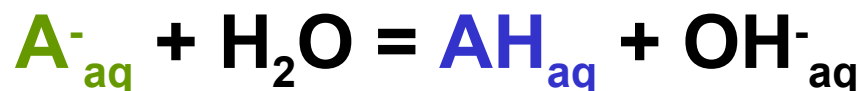


$$K_a = \{ a(\text{A}^-_{\text{aq}}) a(\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}) \} / \{ a(\text{AH}_{\text{aq}}) a(\text{H}_2\text{O}) \}$$

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

K_a est appelée constante d'acidité de l'acide AH.

Constante de basicité : K_b



$$K_b = \{ a(\text{AH}_{\text{aq}}) a(\text{OH}^-_{\text{aq}}) \} / \{ a(\text{A}^-_{\text{aq}}) a(\text{H}_2\text{O}) \}$$

$$K_b = [\text{AH}] [\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$$

K_b est appelée la constante de basicité de la base A^- .

Relation entre Ka et Kb

Un couple acide base conjugués est caractérisé à la fois et indifféremment par le Ka de son acide ou par le Kb de sa base

Couple **AH** / **A⁻**

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

$$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

Il existe une relation simple entre ces deux grandeurs

Le produit $K_a * K_b$ est tout simplement égal a K_e

$$K_a K_b = \left\{ \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right\} \left\{ \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \right\}$$

$$K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

On peut à priori utiliser indifféremment le K_a ou le K_b pour caractériser un couple acide-base de Bronsted.

Dans la pratique, la grandeur K_a est de beaucoup la plus utilisée.

On utilise fréquemment une échelle logarithmique en raison des valeurs numérique généralement très faibles des constantes K_a et K_b .

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

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

pKa des couples de l'eau

1) L'eau considérée comme acide



$$K_a = \frac{[\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{1} = K_e$$

$$\text{p}K_a = \text{p}K_e = 14$$

2) L'eau considérée comme base



$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{1} = K_e$$

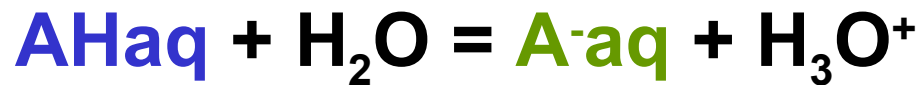
$$\text{p}K_b = \text{p}K_e = 14$$

$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_e = 0$$

Force des acides

En solution aqueuse, la force d'un acide est liée à la facilité avec laquelle il cède son proton à l'eau.

Plus l'acide est dissocié en solution aqueuse (pour donner sa base conjuguée et l'ion hydronium) et plus il est fort.



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

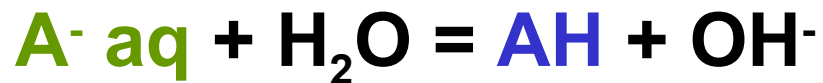
Un acide relativement fort sera donc assez fortement dissocié en solution aqueuse. Dans ce cas, à l'équilibre chimique, la concentration de la forme acide sera faible, inversement, les concentrations de la forme basique et de l'ion hydronium seront élevées.

La valeur de K_a sera donc élevée et celle de pK_a faible.

Force des bases

En solution aqueuse, la force d'une base est liée à la facilité avec laquelle elle fixe le proton cédé par l'eau.

Plus la base est dissociée en solution aqueuse (pour donner son acide conjugué et l'ion hydroxyde) et plus elle est forte.



$$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

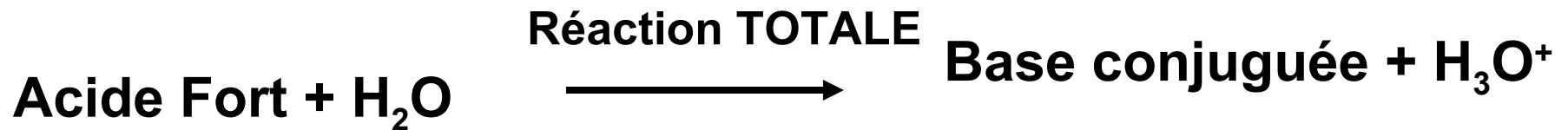
Une base relativement forte sera donc assez fortement dissociée en solution aqueuse. Dans ce cas, à l'équilibre chimique, la concentration de la forme acide sera faible, inversement, les concentrations de la forme basique et de l'ion hydroxyde seront élevées.

La valeur de K_b sera donc élevée et celle de pK_b faible.

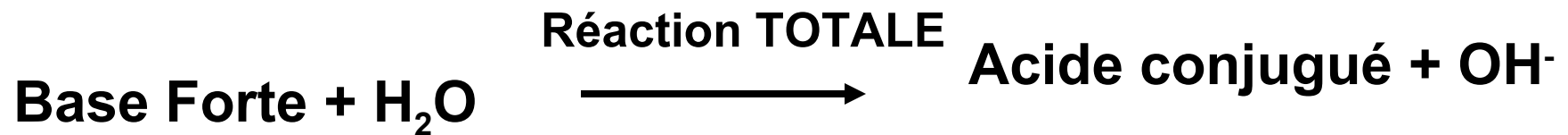
Acides et Bases Fortes

Les Acides ou les Bases Fortes sont totalement dissociées en milieu aqueux.

Les réactions de dissociation correspondantes sont donc des réactions totales et on ne peut donc leur attribuer ni un K_a ni un K_b .



La forme acide ne peut pas exister dans l'eau car le solvant est par définition en excès.



La forme basique ne peut pas exister dans l'eau car le solvant est par définition en excès.

L'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est l'ion hydronium H_3O^+ .

La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est l'ion hydroxyde OH^- .

On parle de nivellement par le solvant.

Pour comparer la force relative de deux acides totalement dissociés dans l'eau, on devra procéder à des expériences dans un solvant autre que l'eau et plus acide que celle-ci par exemple l'acide acétique.

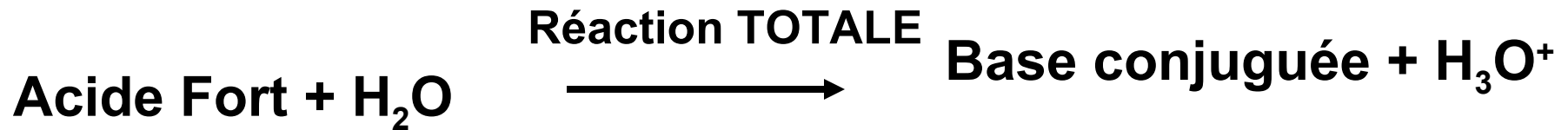
Pour comparer la force relative de deux bases totalement dissociées dans l'eau, on devra procéder à des expérience dans un solvant autre que l'eau et plus basique que celle-ci par exemple l'ammoniaque liquide.

Ce type d 'expérience à été effectué et on peut donc néanmoins attribuer des valeurs de pK_a ou pK_b aux acides et aux bases fortes et donc les comparer entre eux.

Dans le cadre de ce cours nous n'étudierons que les solutions aqueuses.

Acides et Bases infiniment faibles - Ion indifférents

Un acide fort réagissant totalement sur l'eau, sa base conjuguée ne peut donc réagir avec elle



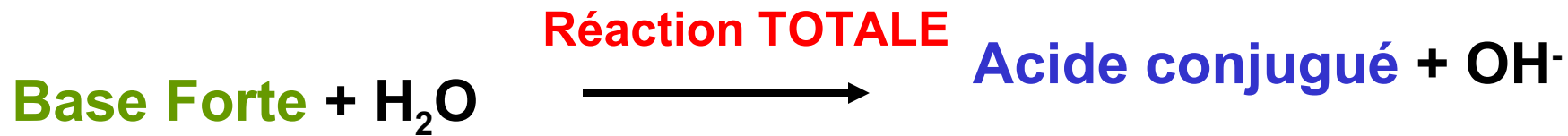
La base conjuguée d'un acide fort ne peut donc réagir avec l'eau et ne peut donc pas être considérée comme une base.

Elle ne sera donc pas concernée par les réactions acide-base. On dit qu'il s'agit d'une espèce indifférente ou spectatrice.

Exemple : HCl est un acide fort totalement dissocié dans l'eau

Sa base conjuguée l'ion Chlorure Cl^- est un ion indifférent qui ne donnera aucune réaction acidobasique dans l'eau.

Le même raisonnement s'applique aux bases fortes



L'acide conjugué d'une base forte ne peut donc réagir avec l'eau et ne peut donc pas être considérée comme un acide.

Il ne sera donc pas concernée par les réactions acide-base. On dit qu'il s'agit d'une espèce indifférente ou spectatrice.

Exemple : NaOH est une base forte (au sens d'Arrhénius) totalement dissociée dans l'eau : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Son « acide conjugué » l'ion Sodium Na^+ est un ion indifférent qui ne donnera aucune réaction acidobasique dans l'eau.

Les considérations précédentes amènent à définir diverses zones de force des acides et des bases selon la valeur de leur pKa.

En réalité, la valeur du pKa n'est pas le seul paramètre à considérer car la dilution intervient elle aussi comme nous le verrons par la suite.

Pour l'instant, nous allons définir divers domaines valables pour des concentrations C^0 « raisonnables » de l'acide ou de la base utilisées couramment $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_0 < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous examinerons plus loin ce qui se produit pour des concentration C^0 très faibles.

Force de la base



Bases indifférentes

Bases Faibles

Bases Fortes



Base

0

14

pKa



Acide

Acides Forts

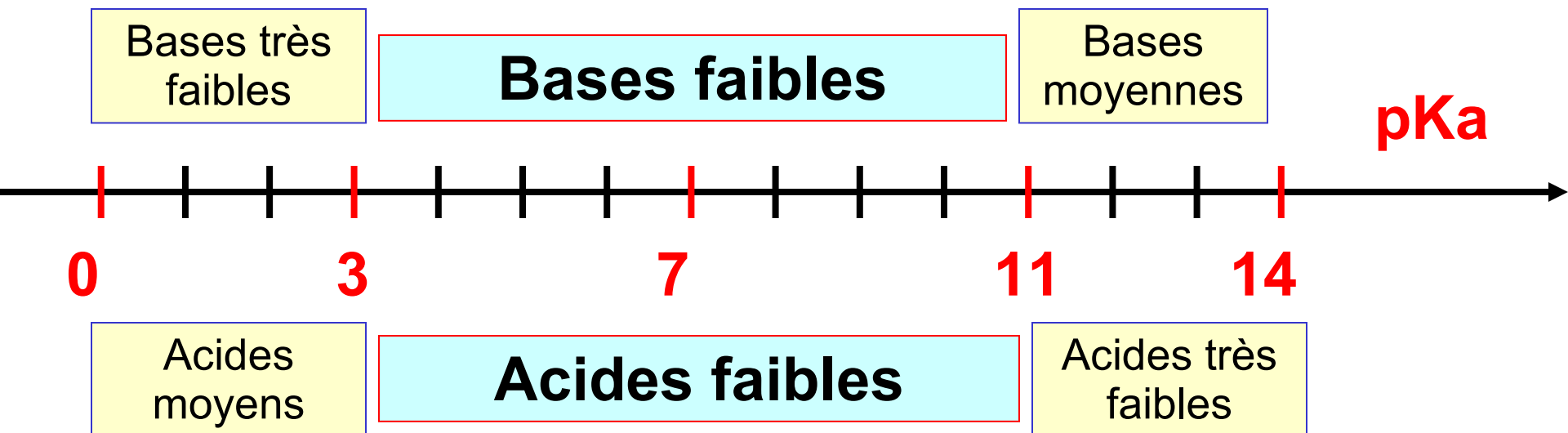
Acides Faibles

Acides indifférents



Force de l'acide

Force des acides et des bases en fonction de pKa
(pour $10^{-6} < C_0 < 10^{-1}$)



**Force des acides et des bases en fonction de pKa
(pour $10^{-6} < C_0 < 10^{-1}$)**

Conclusion

Ce premier chapitre concernait uniquement l'aspect qualitatif.

Il nous a permis de définir simplement dans le cadre de la théorie de Bronsted-Lowry les notions importantes d'acidité et de basicité.

La notion de couple Acide/Base et l'équilibre qui en solution aqueuse transforme un acide en sa base conjuguée (et réciproquement) par réaction avec le solvant H_2O à été étudiée.

La force des acides et des bases à été définie et reliée au constantes thermodynamiques K_a et K_b .

Les prochains chapitres s'intéresseront aux réactions entre acides et bases et à l'aspect quantitatif de ces réactions.