

# Chapitre 5: Acides et bases

## 5.1 Nature des acides et des bases

Trois théories permettent d'expliquer le comportement acide ou basique de certaines substances. La première a été élaborée par Arrhenius. Elle fut suivie par la théorie de Bronsted-Lowry, deux chimistes qui l'ont émis presque en même temps. Celle-ci est plus générale que celle d'Arrhenius. Enfin la théorie de Lewis, la plus récente, englobe les deux autres théories.

### Selon Arrhenius:

**Un acide:** c'est une substance qui donne des ions  $H^+$  dans l'eau.

Exemple:  $HCl(g) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

**Une base:** c'est une substance qui donne des ions  $OH^-$  dans l'eau.

Exemple:  $NaOH(s) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

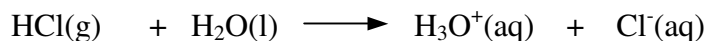
### Selon Bronsted-Lowry:

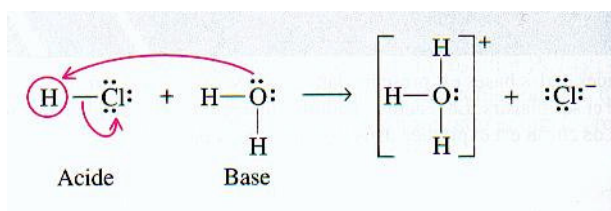
**Un acide:** c'est une substance qui donne un  $H^+$  à une base.

**Une base:** c'est une substance qui reçoit un  $H^+$  d'un acide.

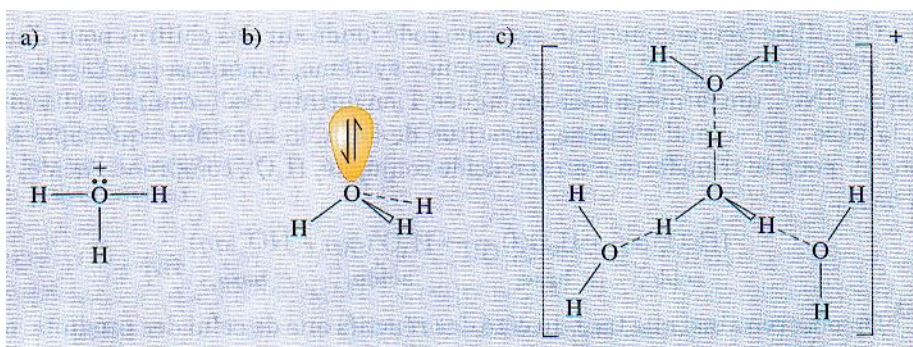
Selon cette théorie on voit que le concept d'acide nécessite la présence d'une base et vice et versa.

**Exemple:**





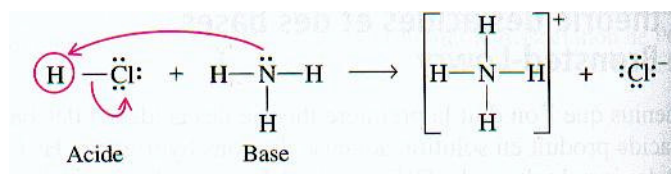
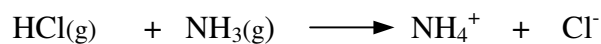
Comme on peut le remarquer, l'ion  $H^+$  n'existe pas à l'état libre dans l'eau. Il est fixé par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau pour former l'ion hydronium  $H_3O^+$ .



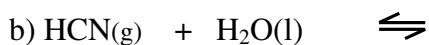
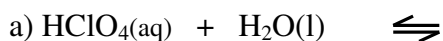
a) Structure de Lewis de l'ion  $H_3O^+$ . b) Représentation spatiale, mettant en évidence le doublet d'électrons libres, l'oxygène étant hybridé  $sp^3$ . c) L'ion  $H_3O^+$  hydraté par 3 molécules d'eau ( $H_9O_4^+$ ).

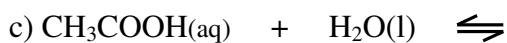
De plus selon Bronsted-Lowry, l'échange d'un proton ( $H^+$ ) ne se fait pas seulement en milieu aqueux mais peut aussi se faire en phase gazeuse.

### Exemple:



**Exercice 5.1:** Complétez les équations suivantes:



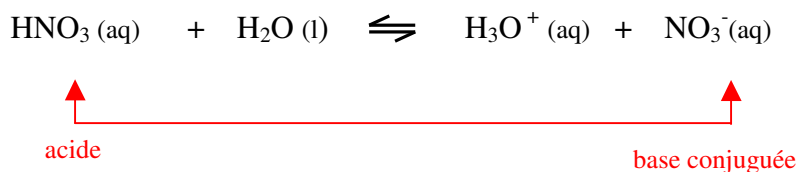


**Réponse:** voir exercice 5.2

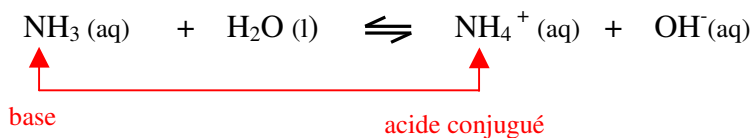
### Paire acide-base conjuguée.

La théorie de **Bronsted-Lowry** introduit la notion de couple ou paire acide-base conjuguée.

Lorsque l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  se dissout dans l'eau, il cède un  $\text{H}^+$  à une molécule d'eau et forme ainsi l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ . On dit que l'ion nitrate est la base conjuguée de l'acide  $\text{HNO}_3$ .

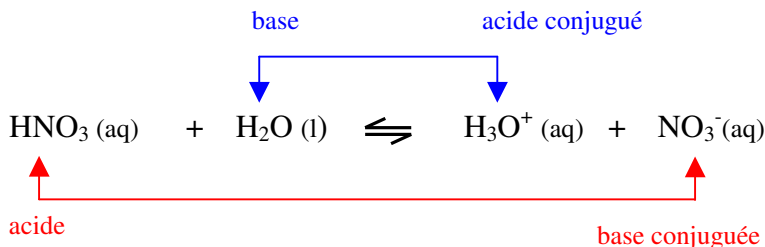


Il en est de même lorsque l'ammoniac réagit avec l'eau.

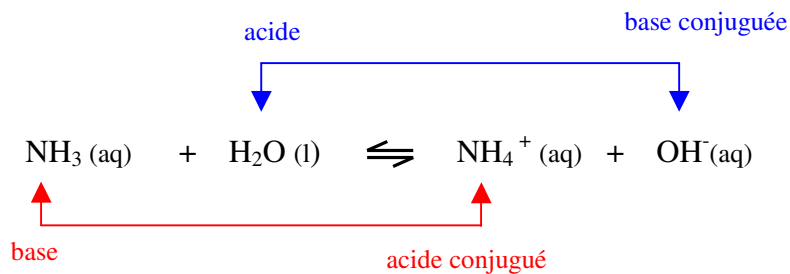


On peut étendre le concept de paire acide-base conjuguée au solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

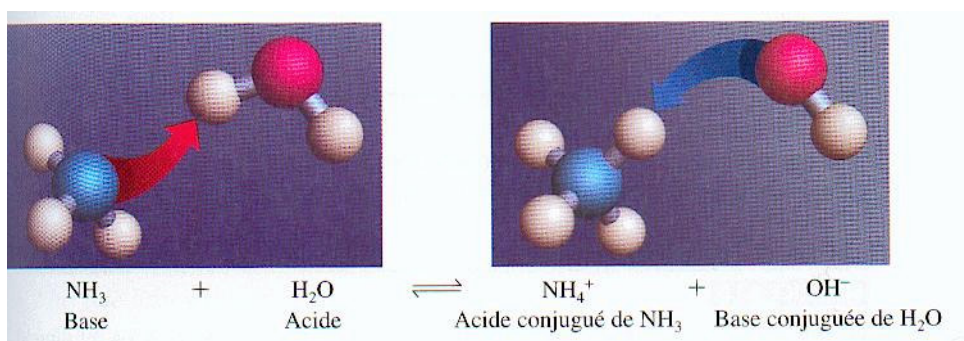
Dans la première équation ( $\text{HNO}_3$ ):



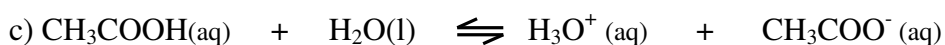
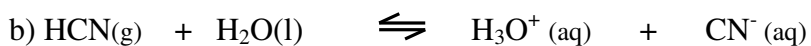
Pour la deuxième équation (NH<sub>3</sub>):



La figure à la page suivante représente à l'aide de modèle moléculaire l'échange de proton entre acide et base.



**Exercice 5.2:** Pour chacune des réactions, identifiez les couples acide-base conjuguée.



**Réponses:** données en classe.

L'eau agit selon le cas en acide ou en base. On dit alors que l'eau est une substance **amphotère**.

## 5.2 Force d'un acide

### Constante d'équilibre

La force d'un acide est déterminée par la valeur de la constante d'équilibre. Selon la loi d'action de masse on pourrait écrire comme expression d'équilibre pour la réaction:



$$K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Comme  $[\text{H}_2\text{O}]$  est pratiquement constante, l'expression devient:

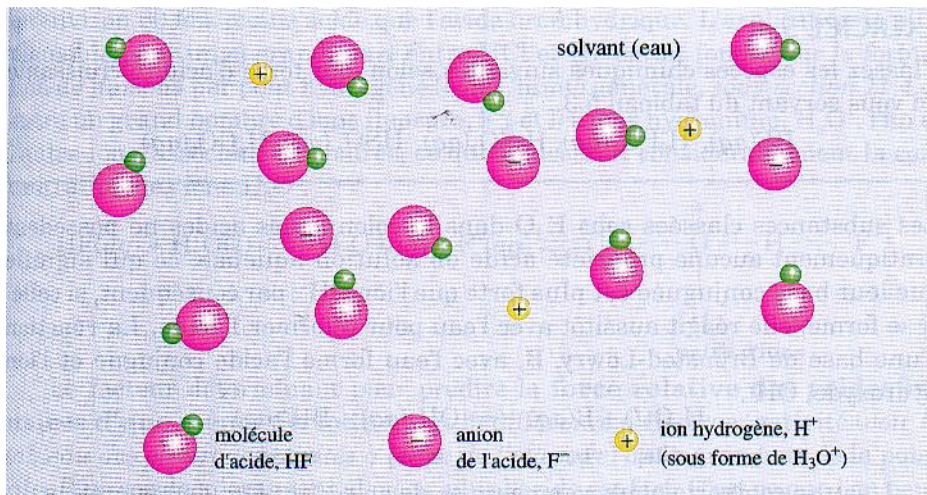
$$\begin{aligned} K'[\text{H}_2\text{O}] &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \updownarrow \\ K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \end{aligned}$$

$K_a$  est appelée constante d'acidité. C'est sa valeur qui détermine si un acide est fort ou faible.

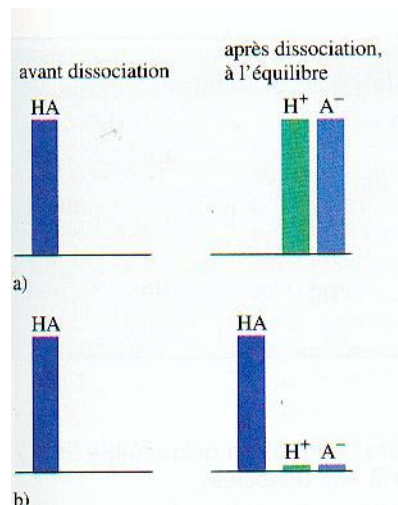
Acide fort: valeur de  $K_a$  est très élevée

Acide faible: valeur de  $K_a$  est très faible

On pourrait définir une base forte et une base faible de la même façon. La constante d'équilibre dans le cas d'une base est  **$K_b$** .



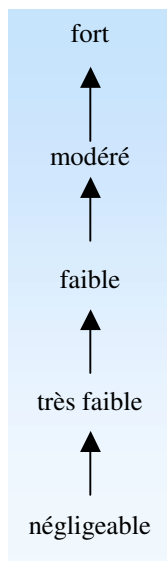
Dissociation partielle d'un acide faible (HF) dans l'eau.



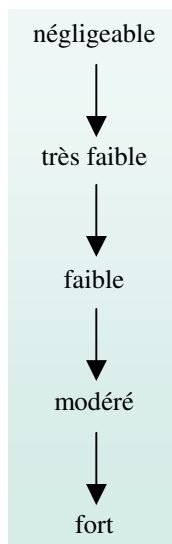
Pour un acide fort, la dissociation est complète, on considère qu'à l'équilibre il ne reste plus de molécule de HA.

Pour un acide faible, la dissociation est faible de telle sorte qu'à l'équilibre il existe surtout des molécules de HA et très peu de  $H_3O^+$  et de  $A^-$ .

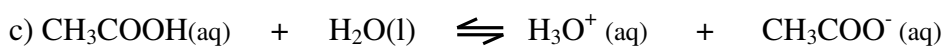
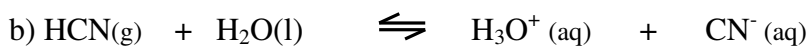
Force relative de l'acide



Force relative de sa base conjuguée



**Exercice 5.3:** Pour chacune des réactions ci-dessous, écrire l'expression d'équilibre et chercher dans votre volume la valeur de la constante d'équilibre (page 203 et 223)

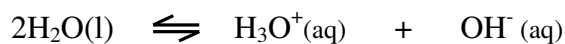


**Réponses:** Les expressions seront données en classe, les valeurs de  $K_a$  ou  $K_b$  sont: a)  $1.2 \times 10^{-2}$ , b)  $6.2 \times 10^{-10}$  c)  $1,8 \times 10^{-5}$  d)  $4,38 \times 10^{-4}$  ( $K_b$ )

**Exercice 5.4:** Quel est l'acide le plus fort, le plus faible?

Réponse: Le plus fort  $\text{HClO}_2$ , le plus faible  $\text{HCN}$ .

#### Auto-ionisation de l'eau



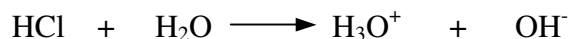
$$K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Dans l'eau pure  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Comme une constante d'équilibre varie en fonction de la température, la concentration des ions changent aussi. Voir exercice 5.4 page 205 de votre volume.

Il est important de noter que la constante d'équilibre de l'eau ne s'applique pas seulement à l'eau pure, mais à **toutes solutions aqueuses**.

#### Exemple:

Soit une solution contenant 0,00015 mol/L de  $\text{HCl}$ , un acide fort qui se dissocie (réagit) complètement. On veut évaluer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ .



Le  $\text{HCl}$  produit donc 0,00015 mol/L d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Si on place cette concentration dans l'expression d'équilibre de l'eau:

$$K_{\text{eau}} = [0,00015][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

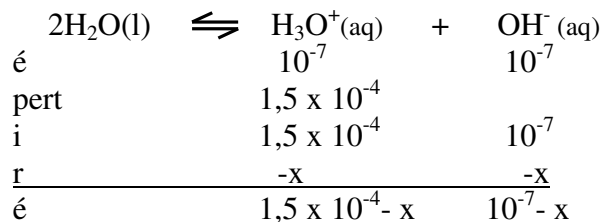
$$[\text{OH}^-] = 6,7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Une telle solution contient:

- $\text{HCl} = 0$  (négligeable)
- $\text{Cl}^- = 0,00015 \text{ mol/L}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00015 \text{ mol/L}$
- $[\text{OH}^-] = 6,7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$



On peut voir cet exemple comme une perturbation d'un système à l'équilibre:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ (x étant négligeable)}$$

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

$$[\text{OH}^-] = [10^{-7} - x] = \frac{10^{-14}}{1,5 \times 10^{-4}} \text{ (x étant négligeable)}$$

$$[\text{OH}^-] = 6,7 \times 10^{-11}$$

## 5.3 Échelle de pH

En milieux aqueux, la concentration des ions est extrêmement petite. C'est pourquoi on utilise une échelle **logarithmique en base 10**. De plus pour avoir des valeurs positives on prend l'inverse du logarithme ou -log. Le terme pH signifie "potentiel hydrogène".

**Par définition:**

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

et

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

On utilise ce type d'échelle pour d'autres quantités comme des constantes d'équilibre:

$$\text{pK} = -\log K$$

L'expression d'équilibre de l'eau:

$$K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

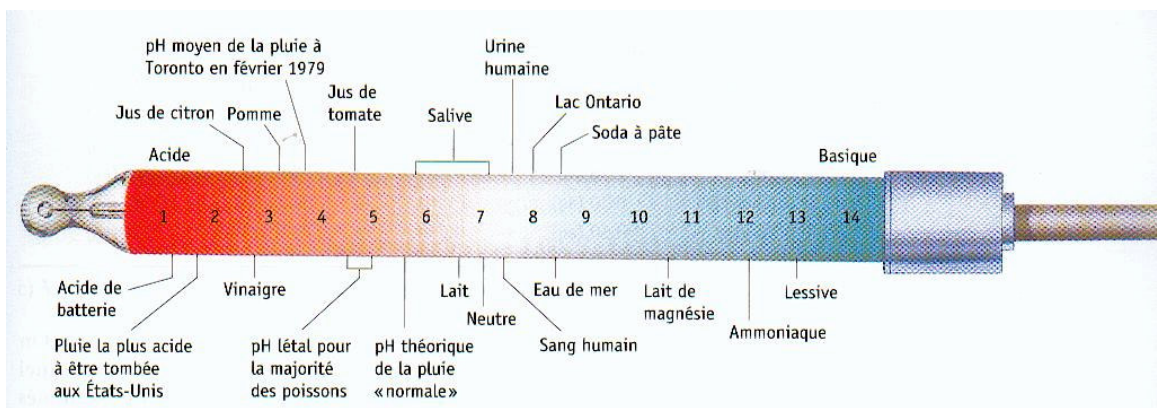
S'écrit sous forme logarithmique:

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

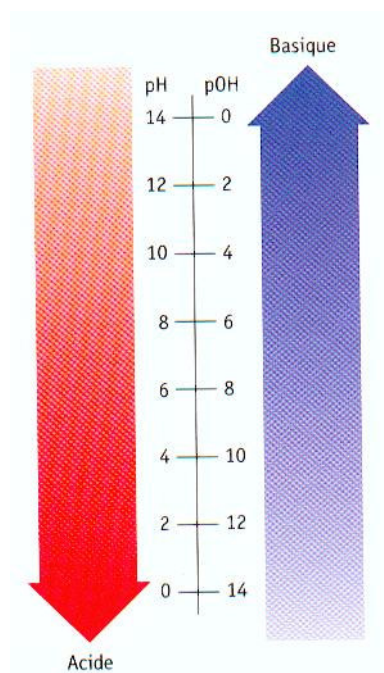
Dans l'eau pure, les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions  $\text{OH}^-$  sont de  $10^{-7}$  mol/L à 25 °C

$$\text{pH de l'eau pure} = -\log [10^{-7}] = 7$$

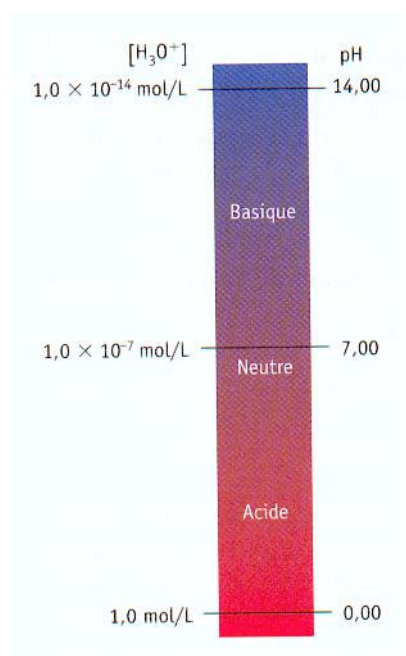
$$\text{pOH de l'eau pure} = -\log [10^{-7}] = 7$$



**Le pH de quelques solutions aqueuses.**  
L'échelle de pH est superposée au dessin d'une électrode de verre utilisée pour mesurer le pH.



Relation entre le pH et le pOH.

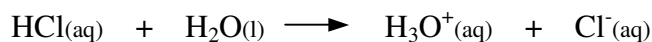


Relation entre pH et acidité.

## 5.4 Calcul du pH de solutions d'un acide fort

On considère qu'un acide fort est un acide qui **réagit complètement** dans l'eau pour donner des ions. À ce titre un acide fort est considéré comme un électrolyte fort.

L'acide chlorhydrique ( $HCl_{(aq)}$ ) qui provient de la dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux ( $HCl_{(g)}$ ) dans l'eau est un acide fort. La réaction peut être représentée par une équation dans laquelle on utilise une seule flèche:

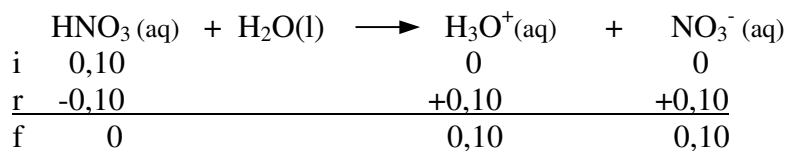


Dans une telle solution, la concentration de HCl est si faible qu'elle ne peut être détectée.

Lorsqu'il s'agit du calcul du pH, il faut tenir compte de l'ensemble des réactions qui produisent des ions  $H_3O^+$ . La dissociation de l'eau produit une certaine quantité de ces ions. Cependant la quantité fournie par l'acide fort déplacera l'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau (principe de Le Chatelier) de telle sorte que cette **quantité devient négligeable**.

**Exemple:**

Calcul du pH d'une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0,10 mol/L. Acide fort.



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [0,10] = 1$$

**Exercice:** Quelle masse d'acide nitrique devrait-on dissoudre dans l'eau pour obtenir 500 mL d'une solution aqueuse de  $\text{pH} = 2,50$ ?

**Réponse:** 0,1 g de  $\text{HNO}_3$

**IMPORTANT**

Pour fin de calcul, on considère qu'un acide est fort lorsque son  $K_a$  est **plus grand ou égal à  $10^2$** . Les calculs se font comme dans l'exemple qui précède.

## 5.5 Calcul du pH des solutions d'un acide faible

Un acide **faible** (électrolyte faible) est un acide qui se **dissocie partiellement** en solution aqueuse. L'acide fluorhydrique (HF) et l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) sont des acides faibles.

Dans le calcul du pH de ce type d'acide il faudra tenir compte de l'équilibre qui s'établit en solution. Contrairement aux acides forts, on devra utiliser les constantes d'acidité pour effectuer un calcul de pH.

**Exemple:**

Calculez le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique 0,01 mol/L. Le  $K_a$  de HF =  $7,2 \times 10^{-4}$ .