

# ***Acides et bases***

## **1) Un peu d'histoire et d'origine pour le mot acide**

En latin, **acidus** est un adjectif qui signifie aigre, piquant

Dans le monde romain, **acetum** désigne un vin acide, analogue au vinaigre.

Au moyen âge, les alchimistes savaient synthétiser l'acide sulfurique, qui est à l'origine de la formation de lacs acides près des volcans, en chauffant des sulfates et en dissolvant le trioxyde de soufre obtenu dans de l'eau.

Au XV<sup>ème</sup> siècle, on emploie le sulfate de fer II heptahydraté de formule  $FeSO_4(H_2O)_7$  encore appelé **vitriol de fer** obtenu à partir d'un minéral appelé mélanterite et que l'on distille avec du sable pour obtenir de l'acide sulfurique fumant..



Mélanterite



Vitriol de fer

Aujourd'hui on obtient l'acide sulfurique en brûlant du soufre, ce qui produit du dioxyde de soufre, lequel s'oxyde en trioxyde de soufre via un catalyseur qui est un oxyde de vanadium.

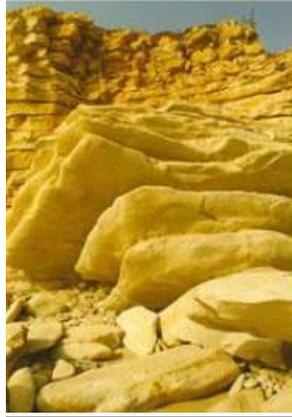
Le soufre est un minéral trouvé aux abords des volcans.



Lac du Poas au Costa Rica



Mesure de pH (-0,2)



Carrière de soufre



Exploitation du soufre en Indonésie

L'acide sulfurique pur est un liquide visqueux, incolore et inodore, qui se colore souvent en jaune brun à cause d'impuretés. Il était autrefois appelé vitriol (huile de verre) car les cristaux de sulfate de fer employés appelés vitriol de fer étaient de couleur verte et avaient l'apparence du verre (voir photo précédente).

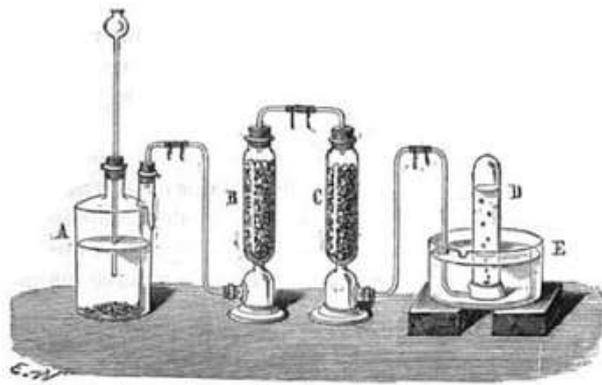
Une substance à l'état liquide est dite acide donc, si elle est aigre et piquante au goût et irritante voire agressive pour la peau.

A noter qu'une substance basique comme une solution de bicarbonate de soude ou d'hydroxyde de sodium est également irritante pour la peau, mais elle ne présente pas cette sensation aigre au goût.

Les alchimistes du moyen âge savaient également synthétiser un autre acide, l'acide chlorhydrique, appelé à l'époque acide muriatique (découvert vers l'an 800), en distillant un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium. Le chauffage du mélange produisait une évaporation de chlorure d'hydrogène et d'eau, laquelle une fois condensée, donnait une solution d'acide chlorhydrique. On appelait également cette solution acide esprit de sel.

Mis au point au XVIII<sup>e</sup> siècle en Angleterre, un procédé dit des chambres de plomb, permet de produire de l'acide sulfurique à grande échelle pendant deux siècles à partir d'un minerai riche en soufre, la pyrite et en utilisant du dioxyde d'azote comme catalyseur, l'étape la plus délicate étant le passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre.

Une caractéristique essentielle d'une solution acide et qui va être à l'origine de la définition moderne du concept d'acide est donnée par des expériences faites au 19<sup>ème</sup> siècle par des savants comme H. Cavendish et A. Lavoisier, comme celle faite en 1861 en versant de l'acide sulfurique sur du zinc.



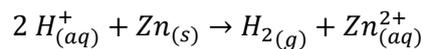
1861 : expérience de purification d'hydrogène gazeux

Dans un récipient A fermé, on place des morceaux de zinc et on y verse de l'acide sulfurique via une pipette. Un dégagement de gaz se produit dans le récipient, qui remonte dans un tube en verre pour être purifié dans les ampoules B et C afin de le débarrasser de gaz comme l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) ou l'hydrogène arsénié formés en raison d'impuretés de soufre et d'arsenic dans le zinc. Le gaz ainsi purifié s'accumule en chassant l'eau dans le haut d'un tube à essai retourné (en B) sur un récipient rempli d'eau (E).

Ce gaz est inflammable, et une légère détonation se produit (« plop »), en approchant une flamme du tube une fois retourné. De l'eau apparaît alors sur les parois du tube.

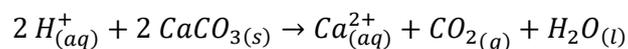
Ce gaz générant de l'eau a donc été naturellement nommé **hydrogène** (littéralement qui génère de l'eau) par Lavoisier.

Si la quantité d'acide est importante, il y a dissolution totale du zinc et la réaction s'écrit :



Une solution acide a donc pour propriété caractéristique de dissoudre des métaux comme le fer ou le zinc (mais pas le cuivre sauf avec de l'acide nitrique et pas l'or sauf avec de l'eau régale, mélange d'acide chlorhydrique et nitrique dans des proportions précises) **en produisant un dégagement d'hydrogène.**

Une autre caractéristique d'une solution acide est de dissoudre le calcaire selon la réaction :



## **2) Un peu d'histoire et d'origine pour le mot base**

Le terme base est introduit en 1754 par le chimiste français Guillaume François Rouelle qui constate que des acides, qui se trouvent à l'état liquide, se transforment en sels solides cristallisés quand ils réagissent avec certaines substances.

Une solution basique est une solution qui réagit de façon exothermique avec une solution acide et par évaporation, il en résulte un sel.

Historiquement le mot base faisait référence à la substance à partir de laquelle on pouvait fabriquer un acide, comme les cristaux de sulfate de fer heptahydraté cités précédemment.

Une solution basique est appelée également **solution alcaline**. Cela renvoie à la notion d'alcalin qui est un adjectif qualifiant les éléments de la première colonne (lithium, sodium, potassium,...). Ces éléments à l'état métallique sont très instables et réagissent vivement avec l'eau, formant alors une solution basique.

Au siècle dernier des femmes étaient chargées de ramasser sur l'estran le long des côtes en Normandie ou en Bretagne du varech. Celui-ci était ensuite brûlé et les cendres formées de bicarbonate de sodium étaient récupérées. Mélangées à de la chaux, on en retirait de la soude caustique appelée encore hydroxyde de sodium (procédé de caustication des cendres).



Varech



Les bruleuses de Varech – Pierre Marie Beyle 1884

Au début du siècle dernier, les grands-mères savaient faire de la lessive à partir de cendres de bois tamisées laissées à barboter dans de l'eau pour faire de l'eau de cendre, une solution basique de bicarbonate de potassium.

Le mot alcali provient du nom arabe al-kaly des cendres de salicorne, une plante poussant dans les prés salés comme ceux trouvés aux abords du Mont saint Michel et très appréciée comme condiment. Ces plantes sont riches en ions sodium fournis par l'eau de mer et leur combustion laisse dans les cendres des carbonates de sodium. Ces plantes dont est issu le sodium métallique qui sera isolé par l'anglais Humphry Davy en 1807 font partie de la famille des **soudes**, d'où le nom sodium, qui portera également le nom de natrium du nom d'un sel, le natron, avec lequel les Egyptiens embaumaient les pharaons et à partir duquel, par caustication, on peut produire de de l'hydroxyde de sodium et par électrolyse de ce dernier à l'état fondu, du sodium métallique. Ceci explique le symbole Na pour le sodium.



Salicornes en baie du Mont St Michel

Le mot alcalin est donc devenu synonyme de basique

Une caractéristique des solutions alcalines est de dissoudre les composés organiques.

Ainsi, pour nettoyer une cuvette de wc, il faut employer une solution fortement basique comme de l'hydroxyde de sodium pour éliminer les résidus organiques et ensuite une solution fortement acide comme de l'acide chlorhydrique pour éliminer les plaques de tartre (calcaire) mais pas les deux en même temps !!!

### **3) Précautions à prendre avec les solutions acides ou basiques fortement concentrées**

Une solution acide ou basique très concentrée peut irriter ou endommager sérieusement la peau ou les yeux (risque de perdre un œil avec une solution d'hydroxyde de sodium très concentrée).

Le port de lunettes, gants et d'une blouse est donc obligatoire pour manipuler ces produits.

Si toutefois, des projections s'étaient déposées sur une partie à nu du corps, rincer rapidement et abondamment à l'eau cette partie.

En cas d'ingestion, ne jamais faire vomir car il y a un risque d'endommager une seconde fois l'œsophage en régurgitant la solution. D'ailleurs si c'est une solution basique, la forte acidité de l'estomac va la neutraliser.

L'acide sulfurique concentré est plus dangereux que l'acide chlorhydrique concentré et peut gravement brûler les tissus organiques.

Voici des pictogrammes de sécurité associés généralement aux acides forts



Comburant Corrosif Toxicité aiguë

Et ceux associés aux bases fortes comme l'hydroxyde de sodium



Corrosif Toxicité aquatique

#### 4) Le concept d'acide et de base au sens de Brönsted-Lowry

Les concepts d'acide et de base vont évoluer grâce à deux chimistes.



Joannes Brönsted

Les danois Brönsted et l'anglais Lowry les définissent de la façon suivante :

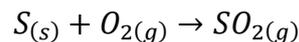
**Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un proton**

**Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton**

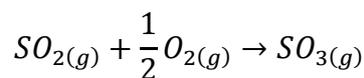
Voyons en quoi ces définitions s'accordent au sens donné à ces termes à travers l'histoire.

Commençons par l'acide sulfurique de formule  $H_2SO_4$ . Rappelons son procédé moderne d'obtention :

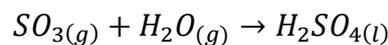
Du soufre solide est brûlé, libérant du dioxyde de soufre gazeux selon la réaction :



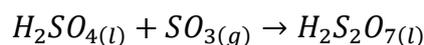
Ce gaz passe ensuite au contact d'un catalyseur au vanadium, qui le transforme en trioxyde de soufre, selon la réaction :



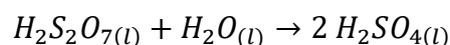
Le trioxyde de soufre est alors mélangé à de la vapeur d'eau, pour former l'acide sulfurique concentré, après condensation.



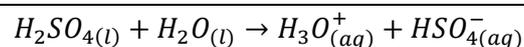
Toutefois, pour améliorer le rendement, le procédé passe par la constitution d'un oléum par dissolution du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique selon la réaction :



L'oléum fournit alors par réaction sur l'eau le produit final, presque pur :



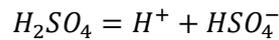
L'acide sulfurique réagit alors sur l'eau dans une réaction très exothermique :



L'ion oxonium  $H_3O_{(aq)}^+$  n'est qu'un proton lié à une molécule d'eau. Il est souvent noté  $H_{(aq)}^+$

On peut donc considérer qu'au contact d'un solvant comme l'eau, l'espèce  $H_2SO_{4(l)}$  a libéré un proton.

$H_2SO_{4(l)}$  est donc considéré comme un acide au sens de Brønsted et on résume cela par une égalité, appelée demi-équation d'échange de proton :

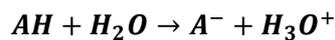


Mais alors  $HSO_4^-$  est une base, appelée base conjuguée.

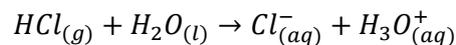
On introduit alors la notion de **couple acido-basique** ( $H_2SO_4, HSO_4^-$ ).

### 5) Acide fort – base forte

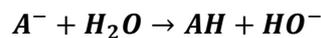
**Un acide est fort si sa réaction de dissolution dans l'eau est une réaction totale. Si on note  $AH$  un tel acide et  $A^-$  sa base conjuguée, alors cette réaction s'écrit avec une flèche allant de la droite vers la gauche ;**



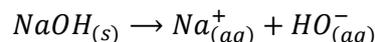
Exemple dans lequel on fait apparaître les phases des réactifs et des produits :



**Une base est forte si sa réaction de dissolution dans l'eau est une réaction totale. Si on note  $A^-$  une telle base et  $AH$  son acide conjugué, alors cette réaction s'écrit avec une flèche allant de la droite vers la gauche.**



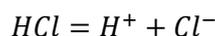
Autrement dit, une base génère dans l'eau des ions hydroxyde  $HO^-$ . Voilà pourquoi on qualifie l'hydroxyde de sodium  $NaOH$  sous forme de cristaux blancs de base car la réaction de dissolution dans l'eau est totale :



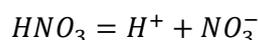
Lorsque l'acide est fort, la base conjuguée est très faible. Cela se traduit dans l'exemple ci-dessus par le fait que les ions chlorure réagissent de façon négligeable avec l'eau.

Voyons quelques couples acido-basique dits **minéraux** (non synthétisés par des processus vivants), dans lequel l'acide est fort et donc la base associée très faible.

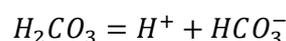
**Acide chlorhydrique, ion chlorure** :



**Acide nitrique, ion nitrate** :

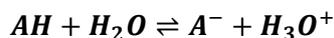


**Acide carbonique, ion hydrogénocarbonate** :

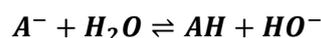


## 6) Acide faible – base faible

Un acide est faible si sa réaction de dissolution dans l'eau est une réaction partielle, conduisant à un équilibre, où la réaction se fait alors dans les deux sens avec la même vitesse. Si on note  $AH$  un tel acide et  $A^-$  sa base conjuguée, alors cette réaction s'écrit avec une double flèche traduisant l'équilibre



Une base est faible si sa réaction de dissolution dans l'eau est une réaction partielle, conduisant à un équilibre, où la réaction se fait dans les deux sens avec la même vitesse. Si on note  $A^-$  une telle base et  $AH$  son acide conjugué, alors cette réaction s'écrit avec une double flèche traduisant l'équilibre



Les acides organiques, c'est-à-dire synthétisés de façon naturelle ou artificielle à partir de matière créée par des organismes vivants (plantes ou animaux) sont des acides faibles et leurs bases conjuguées sont faibles aussi.

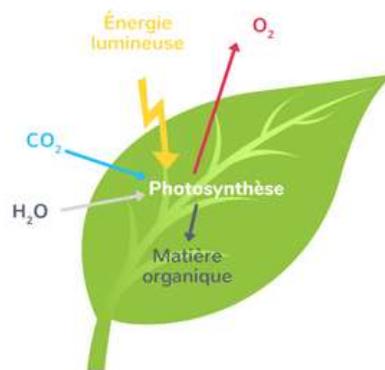
Un acide faible qui est dissout dans de l'eau pure conduit à une solution acide, mais moins que ne le ferait un acide fort de même concentration (molarité) introduite. Exemple : si on dissout de l'acide éthanoïque en concentration de  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  on obtient une solution légèrement acide de  $\text{pH} = 3$  (c'est du vinaigre donc pas dangereux par ingestion ou par contact pour la santé) alors que si on dissout de l'acide chlorhydrique de même concentration, on obtient un  $\text{pH}$  de 1, ce qui est très dangereux par ingestion (c'est le  $\text{pH}$  de l'estomac !)

De même, une base faible qui est dissoute dans de l'eau pure conduit à une solution basique, mais moins que ne le ferait une base forte de même concentration (molarité) introduite. Exemple : si on dissout de l'éthanoate de sodium en concentration de  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  on obtient une solution légèrement basique de  $\text{pH} = 11$  pas dangereuse par ingestion ou par contact pour la santé, alors que si on dissout de l'hydroxyde de sodium de même concentration, on obtient un  $\text{pH}$  de 13, ce qui est très dangereux par ingestion et par contact.

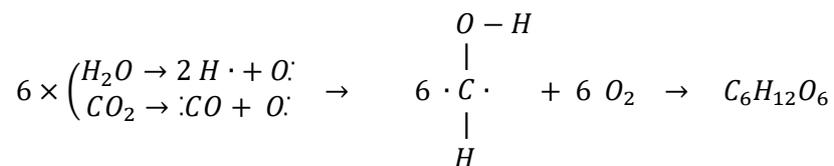
### Exemple 1 : L'acide éthanoïque issu de la fermentation alcoolique

De façon naturelle, nombre d'acides organiques sont issus de l'oxydation de matières fermentées. Voyons comment les obtenir dans un processus simple, à l'origine de la fabrication d'eau de vie puis de liqueur.

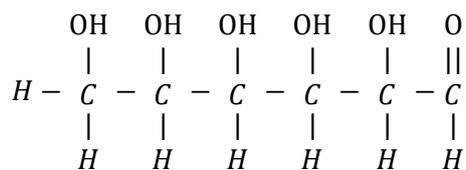
Première étape : la photo-synthèse :



Les plantes transforment le dioxyde de carbone et l'eau atmosphérique en glucides selon un processus utilisant l'énergie du rayonnement solaire. On peut décomposer ce mécanisme schématiquement ainsi, faisant apparaître des radicaux libres.



Le produit de cette réaction est un sucre, glucose ou fructose par exemple. Sa structure chimique fait apparaître cinq groupes **hydroxyles** OH sur cinq atomes de carbone et une double liaison O sur un atome de carbone (groupe **carbonyle**).



Les six atomes de carbone, ayant initialement dans le dioxyde de carbone un nombre d'oxydation égal à IV, ont donc été réduits, cinq à un nombre d'oxydation égal à I et un à II

12 atomes d'oxygène ont quant à eux été oxydés pour former le dioxygène gazeux, libéré dans l'atmosphère.

Deuxième étape : la fermentation alcoolique :

Les sucres produits par photosynthèse par les plantes sont stockés dans les fruits (prunes, pommes, poires, etc) ou dans les racines (betterave, pomme de terre, riz). La fermentation est alors le processus mettant en œuvre des bactéries (ferments) naturellement présents à la surface des fruits par exemple et entrant en action pour décomposer les sucres lorsque la peau des fruits flétrit et qu'ils peuvent la traverser.

L'expérience consiste alors à remplir de fruits un récipient fermé par un bouchon, sans visser complètement ce dernier pour empêcher l'oxygène de l'air de s'introduire dans le récipient car il

risquerait d'oxyder les alcools formés, mais permettre aux gaz de réaction (dioxyde de carbone) de s'évacuer.



Les ferments commencent par une phase où ils se développent avec l'oxygène résiduel enfermé dans le récipient. Puis ils dégradent les sucres dans une réaction appelée **fermentation alcoolique**, laquelle produit du dioxyde de carbone et un certain nombre de composés chimiques dont des alcools. C'est pour cela qu'il ne faut pas visser le bouchon afin de permettre au dioxyde de carbone de s'échapper sans permettre à l'air de rentrer.



Fermentation en cours

Les composés peuvent alors être isolés après quelques mois par distillation dans un alambic (**pratique interdite en France pour les particuliers**, seules des personnes habilitées appelées **bouilleurs de cru** ayant ce droit).



Alambic de 30 L

Sur 30 litres de fruits, la distillation permet d'extraire, en termes de distillat et selon les volatilités des produits:

- Un bocal à confiture environ de produits très volatils et toxiques et appelé tête de distillation : éther, acétone, méthanol.
- 2 litres d'un mélange riche en éthanol (60 à 70 % environ) appelé corps de distillation
- 2 litres d'un mélange essentiellement d'eau et de traces d'alcools lourds comme le propanol, appelé queue de distillation.

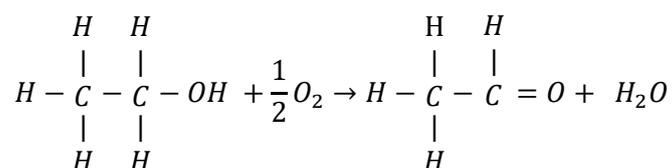
Seul le corps de distillation est conservé et pour la production des alcools fins (comme le cognac) la distillation est refaite deux fois sur le corps (ce processus s'appelle repasse) afin de le purifier des traces de produits indésirables contenues dans la tête et la queue de distillation et d'augmenter le degré d'alcool.

La fermentation alcoolique est un des innombrables processus chimiques se déroulant dans la transformation du jus de raisin en vin.

Le liquide obtenu est appelé eau de vie. On peut alors procéder à une macération avec du sucre, éventuellement des fleurs ou des épices (sureau,...) voire des fruits (orange) afin d'obtenir un breuvage épais et sucré appelé liqueur (Chartreuse, Bénédictine,...). A consommer avec modération bien sûr, puisque les liqueurs peuvent avoir des teneurs en alcool dépassant les 40% (55% en volume pour la Chartreuse verte)

Troisième étape : les oxydations ménagées successives en aldéhyde puis acide :

L'éthanol produit par fermentation s'oxyde lentement au contact de l'oxygène de l'air. C'est ce qui peut transformer le meilleur des vins en piquette, une fois ouvert et laissé à l'air libre. La réaction est la suivante :

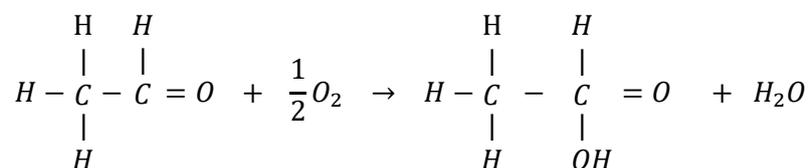


Cette réaction fait passer le nombre d'oxydation du carbone portant le groupement hydroxyle de I à II. Ce dernier est donc oxydé et le dioxygène réactionnel réduit en formant une molécule d'eau. Il s'agit donc bien d'une réaction d'**oxydoréduction**.

Cette réaction privant le carbone fonctionnel de deux atomes d'hydrogène, le produit de réaction est appelé **alcool déshydrogéné** ou **aldéhyde**.

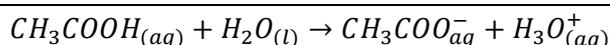
Il s'agit en l'occurrence, à partir d'éthanol, de l'éthanal.

L'oxydation de l'aldéhyde se poursuit selon le mécanisme :



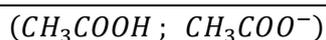
Le produit obtenu, noté en formule semi développée  $\text{CH}_3\text{COOH}$  peut être déshydraté et isolé sous une forme pure solide de cristaux ressemblant à de la glace.

On peut alors le dissoudre dans de l'eau pure pour former une solution aqueuse (c'est-à-dire où l'eau est le solvant, espèce ultra majoritaire). La réaction qui se produit est :

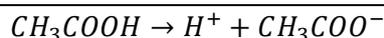


La dissolution d'une mole de ce produit dans un litre d'eau conduisant à une mesure de pH de l'ordre de 3, ce qui correspond à une concentration en ion hydronium  $[\text{H}_3\text{O}^+_{aq}] = 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ , on en déduit que la dissociation est très partielle et on qualifie ainsi  $\text{CH}_3\text{COOH}$  d'**acide faible**. Cet acide anciennement appelé acide acétique est appelé **acide éthanoïque** en nomenclature IUPAC.

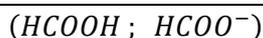
Le couple acide – base associé est formé de l'acide acétique et de sa base conjuguée l'ion acétate, soit :



La demi-équation correspondante d'échange protonique est :

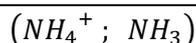


**Exemple 2 organique : Acide méthanoïque – ion méthanoate :**



L'acide méthanoïque ou acide formique se trouve dans les piqûres de fourmis et est responsable de l'intense douleur qui en résulte.

**Exemple 3 non organique : Ion ammonium – ammoniac :**



L'acide est formé ici par un ion et intervient dans la fabrication d'engrais en étant à l'origine de la fabrication de nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ , substance pouvant devenir explosive et à l'origine de nombreuses catastrophes dont la plus récente à Beyrouth au Liban en 2020.

Des couples similaires peuvent se former à partir d'acides organiques dits aminés, nous y reviendrons.

### 7) Espèce amphotère - polyacides

**Une espèce amphotère est une espèce chimique qui peut soit capter un proton, soit libérer un proton, selon le type de réactif avec lequel elle réagit. C'est donc à la fois un acide et une base au sens de Brönsted.**

Exemple 1 : L'eau est une espèce amphotère, elle joue le rôle d'acide faible dans le couple  $(H_2O, HO^-)$  et de base faible dans le couple  $(H_3O^+, H_2O)$ .

Exemple 2 : L'ion hydrogénosulfate  $HSO_4^-$  est une espèce amphotère, elle joue le rôle d'acide faible dans le couple  $(HSO_4^-, SO_4^{2-})$  et de base faible dans le couple  $(H_2SO_4, HSO_4^-)$ .

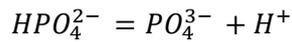
Le pH d'une solution d'acide sulfurique est donc essentiellement dû à la dissociation de  $H_2SO_4$  (première acidité) car la dissociation de l'ion  $HSO_4^-$  (deuxième acidité) est partielle. A titre d'exemple, si on introduit  $H_2SO_4$  en concentration molaire de  $10^{-3} mol L^{-1}$  on mesurera un pH de 2,7, donc un peu inférieur à 3 qui serait la valeur obtenue en l'absence de dissociation de  $HSO_4^-$ . Ce dernier contribue donc pour une part mineure en tant qu'acide à la libération de protons par formation d'ion  $H_3O^+$ .

Toutefois lors d'un dosage d'une base faible par de l'acide sulfurique, les ions  $HSO_4^-$  formés se verront contraints de libérer leur proton de façon totale.

L'acide sulfurique peut donc libérer deux protons. On le qualifie de **diacide**.

Il existe même des triacides, comme l'acide phosphorique, pouvant libérer trois protons, selon les demi-équations :





C'est à partir de cet acide qu'on fabrique des engrais phosphatés

### 8) PH d'une solution- produit ionique de l'eau

Dans une solution aqueuse, c'est-à-dire une solution où l'eau est l'espèce très majoritaire, la concentration en ions oxonium  $H_3O^+$  en mole par litre est caractérisée par une grandeur appelée PH telle que :

$$[H_3O^+] = 10^{-PH}$$

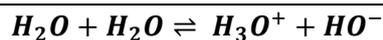
Ceci se justifie par le fait que cette concentration peut varier de 1 à  $10^{-14} mol L^{-1}$  pour des solutions allant de très acides à très basiques.

Historiquement, la concentration en ions hydrogène se faisait par des méthodes colorimétriques (utilisant des indicateurs colorés sous forme de quelques gouttes dont la couleur change selon la concentration en ions hydrogène)

Des méthodes électrométriques sont venues les remplacer en mesurant une tension entre une électrode en platine plongée dans la solution à analyser et une électrode de référence au calomel, formant un dispositif de mesure appelé **pHmètre**.



En distillant de l'eau courante afin de récupérer de l'eau pure, on mesure aux températures habituelles un pH de 7. Cela prouve que l'eau est un acide faible se dissociant dans une réaction, appelée réaction d'**autoprotolyse de l'eau** :



Cela prouve aussi qu'à l'équilibre :

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} mol L^{-1}$$

Cela montre aussi que l'eau est une **espèce amphotère**, puisque dans la réaction ci-dessus, une molécule d'eau libère un proton et une autre le capte.

Enfin, l'expérience montre également que dans toute solution aqueuse, le produit de la concentration en ions oxonium par la concentration en ion hydroxyde est une constante qui dépend faiblement de la température pour laquelle on observe la solution à l'équilibre, soit :

$$[H_3O^+] [HO^-] = K_e(T)$$

Aux températures habituelles, la valeur de cette constante est celle du produit obtenu pour de l'eau pur, soit :

$$K_e(T) \approx 10^{-14}$$

Ainsi, si on dissout 0,1 mole de chlorure d'hydrogène dans 1 litre d'eau, alors on mesure un pH de 1, ce qui prouve qu'à l'équilibre on a :

$$[H_3O^+] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Comme dans l'eau pure il n'y avait qu'une concentration de  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , on peut donc considérer que la réaction de dissociation du chlorure d'hydrogène est totale et donc que le chlorure d'hydrogène est un acide fort.

On en déduit également :

$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

Les ions hydroxyde sont donc une espèce ultra minoritaire.

Ainsi, dans une solution acide, les ions  $H_3O^+$  sont une espèce majoritaire, bien qu'en quantité très inférieure au solvant l'eau, les ions  $HO^-$  sont une espèce minoritaire bien souvent négligeable devant  $H_3O^+$ .

Dans une solution basique, c'est l'inverse,  $HO^-$  est l'espèce majoritaire et  $H_3O^+$  sont l'espèce minoritaire.

## 9) Formule d'Henderson



Le chimiste américain Henderson établit dans la première moitié du siècle dernier une formule pour les couples acido-basique associés à des acides faibles et des bases faibles. Pour comprendre sa démarche, nous allons l'illustrer sur une expérience fictive.

L'idée est de mélanger des volumes de mêmes ordres de grandeur d'une solution d'acide éthanoïque dans laquelle la forme acide est dominante et d'une solution d'acétate de sodium dans laquelle la forme basique est dominante puis de mesurer le pH. Voyons le principe expérimental.

Partons d'une solution d'acide éthanoïque de molarité  $c_A = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Traitée par un volume égal d'une solution d'hydroxyde de sodium de même molarité, nous obtenons une solution légèrement basique d'acétate de sodium de molarité  $c_B = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Prélevons un volume  $V_A$  de la solution d'acide éthanoïque et un volume  $V_B$  de la solution d'éthanoate de sodium et mélangeons-les. Nous obtenons une nouvelle solution dans laquelle coexistent la forme acide et la forme basique.

L'expérience montre que le pH varie peu pourvu que les volumes  $V_A$  et  $V_B$  soient de mêmes ordres de grandeur (jusqu'à l'un égal au dixième de l'autre) et qu'il se situe autour d'une valeur égale à environ 5.

Les ions  $H_3O^+_{(aq)}$  sont donc, à l'équilibre, négligeables devant les molécules d'acide ou de base conjuguée introduites. On peut donc écrire :

$$[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre} \approx \frac{c_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre} \approx \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{c_A V_B}{V_A + V_B}$$

Soit :

$$\frac{[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}} \approx \frac{V_B}{V_A}$$

Une série de mesures expérimentales de pH peut alors être faite pour différents couples de volumes :

$V_A$ (mL)	10	10	10	10	10	20	30	40	50
$V_B$ (mL)	10	20	30	40	50	10	10	10	10
$\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	0	0,30	0,48	0,60	0,70	-0,30	-0,48	-0,60	-0,70
PH	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5	4,5	4,3	4,2	4,1

Une formule expérimentale simple se révèle alors :

$$pH = 4,8 + \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Soit :

$$pH = 4,8 + \log\left(\frac{[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}}\right)$$

Soit encore :

$$\frac{[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}} = 10^{pH-4,8} = 10^{pH} \times 10^{-4,8}$$

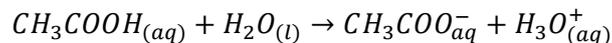
Or :

$$10^{-pH} = [H_3O^+_{(aq)}]^{equilibre}$$

Finalement :

$$\frac{[CH_3COO^-]^{equilibre} [H_3O^+]^{equilibre}}{[CH_3COOH]^{equilibre}} = 10^{-4,8}$$

La constante du membre de gauche est appelée **constante d'équilibre** associée à la réaction :



On la note :

$$K_A = 10^{-4,8}$$

L'opposé de l'exposant de cette constante exprimée en puissance de 10, est noté  $pK_A$  (le « power » ou la « puissance » du  $K_A$  pour s'en rappeler). Ainsi :

$$pK_A = -\log K_A$$

Inversement :

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

**La formule d'Henderson vérifiée pour d'autres couples acide-base s'écrit pour un couple quelconque ( $AH, A^-$ ) associé à la réaction :**

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[A^-]^{equilibre}}{[AH]^{equilibre}} \right)$$

**Ou de façon équivalente :**

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

A noter que  $K_A$  **dépend légèrement de la température. Sa valeur est généralement donnée à 25°C**

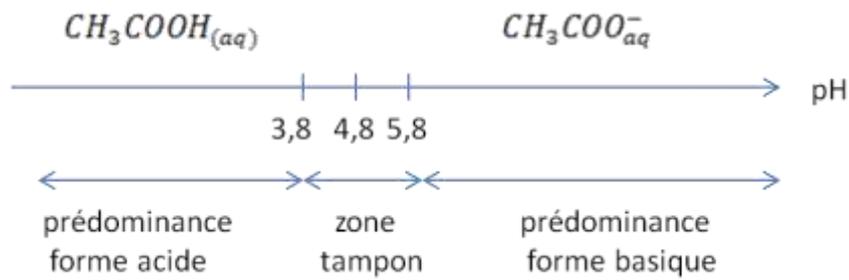
### VI Diagramme de prédominance

La formule d'Henderson permet de mettre en évidence la prédominance de la forme acide ou basique selon le domaine de pH. Ainsi dans le cas du couple acide éthanoïque –ion éthanoate de  $pK_A$  égal à 4,8, nous pouvons établir :

A  $pH = pK_A - 1 = 3,8$  la forme basique a une concentration égale au dixième de la forme acide et à  $pH = pK_A + 1 = 4,8$  la forme acide a une concentration égale au dixième de la forme basique.

Autrement dit, dans une zone de pH, qualifiée de zone tampon, comprise entre  $pK_A - 1$  et  $pK_A + 1$  les formes acides et basiques ont des concentrations comparables. En dehors de cette zone, une forme domine sur l'autre.

On résume cela par un diagramme de prédominance :



Un mélange d'une solution d'un acide et d'une solution formée d'un sel de sa base conjuguée dans des mêmes concentrations constitue une solution **tampon**. L'avantage d'une telle solution est d'avoir un pH égal au  $pK_A$  du couple acide-base, qui est peu sensible à l'ajout d'un composé acide ou basique en faible quantité.

Le sang est ainsi une solution tampon de pH autour de 7,3. Le milieu aquatique de poissons d'eau de mer vivant dans une eau légèrement basique (pH entre 8 et 8,5) doit être tamponné dans un aquarium.