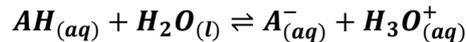


## Force des acides et des bases

### 1) Définition : acide faible – base faible

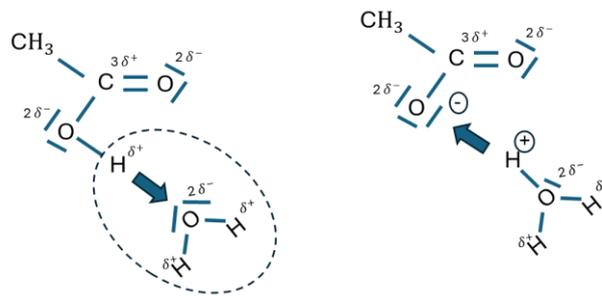
Un acide faible est un acide au sens de Brønsted qui, dissout dans de l'eau distillée, ne cède que très partiellement son proton à une molécule d'eau. Si on note  $AH$  un tel acide et  $A^-$  sa base conjuguée, alors la réaction avec l'eau s'écrit :



C'est une réaction conduisant à un équilibre (ce qui est traduit par la double-flèche). L'équilibre signifie que la réaction finit par se dérouler dans les deux sens avec la même vitesse.

Précisons ce point sur un exemple :

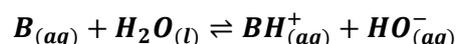
Si on dissout 0,10 mol d'acide éthanóique de formule  $CH_3 - COOH$  et de base conjuguée  $CH_3 - COO^-$  dans 1 litre d'eau distillée, on observe un  $pH$  de 3 environ, ce qui s'interprète ainsi : sur 0,10 mol d'acide introduits, on en observe à l'équilibre que 0,0010 mol qui sont sous la forme de la base conjuguée, soit 1/100 environ. Cela ne signifie pas que la réaction se soit arrêtée, mais qu'elle se fait dans les deux sens : sur une période de temps donnée, autant d'espèces acide cèdent un proton que d'espèces base en captent, selon un processus aléatoire se déroulant au sein de la solution, lequel conduit à des concentrations constantes mesurées à un niveau macroscopique. En voici une illustration :



acide cédant un proton

base captant un proton

Une base faible est un acide au sens de Brønsted qui, dissoute dans de l'eau distillée, ne capte que très partiellement un proton à une molécule d'eau. Si on note  $B$  une telle base et  $BH^+$  son acide conjugué (on pourrait noter aussi la base  $A^-$  et l'acide  $AH$ ), alors la réaction avec l'eau s'écrit :

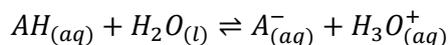


C'est une réaction conduisant à un équilibre

Exemple : L'ammoniac de formule  $NH_3$  est une espèce à l'état gazeux dans les conditions usuelles de température et de pression et qui est très soluble dans l'eau. C'est une base faible.

## 2) Constantes d'acidité et de basicité

Un acide faible est caractérisé par la constante de réaction  $K_A$  associée à sa réaction avec l'eau :



$$K_A = \frac{[A^-_{(aq)}]^{eq} \times [H_3O^+_{(aq)}]^{eq}}{[AH_{(aq)}]^{eq} \times c_0}$$

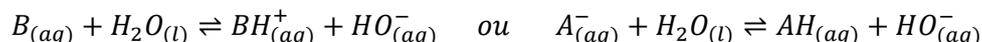
**Cette constante est appelée constante d'acidité du couple acide base concerné. Elle dépend de la température et de la pression et est généralement donnée à 25°C**

**$c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$  est une concentration de référence permettant à cette constante d'être sans dimensions.**

En prenant le logarithme décimal de cette relation, puis en la multipliant par  $(-1)$  on obtient une formule équivalente faisant intervenir les « p » des différentes grandeurs :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[A^-_{(aq)}]^{eq}}{[AH_{(aq)}]^{eq}} \right)$$

Une base faible est caractérisée par la constante de réaction  $K_B$  associée à sa réaction avec l'eau :



$$K_B = \frac{[BH^+_{(aq)}]^{eq} \times [HO^-_{(aq)}]^{eq}}{[B_{(aq)}]^{eq} \times c_0} \quad \text{ou} \quad \frac{[AH_{(aq)}]^{eq} \times [HO^-_{(aq)}]^{eq}}{[A^-_{(aq)}]^{eq} \times c_0}$$

**Cette constante est appelée constante de basicité du couple acide-base concerné. Elle dépend de la température et de la pression et est généralement donnée à 25°C**

En prenant le logarithme décimal de cette relation, puis en la multipliant par  $(-1)$  on obtient une formule équivalente faisant intervenir les « p » des différentes grandeurs :

$$pOH = pK_B + \log \left( \frac{[BH^+_{(aq)}]^{eq}}{[B_{(aq)}]^{eq}} \right) \quad \text{ou} \quad pK_B + \log \left( \frac{[AH_{(aq)}]^{eq}}{[A^-_{(aq)}]^{eq}} \right)$$

En rappelant que  $pOH + pH = pK_e$  On observe alors un lien entre  $K_A$  et  $K_B$  et entre  $pK_A$  et  $pK_B$  :

$$K_A \times K_B = K_e = 10^{-14} \text{ (aux températures et pression usuelles)}$$

$$pK_A + pK_B = pK_e = 14$$

### 3) Force des acides et des bases :

Un acide fort est un acide dont la constante d'acidité est grande devant 1 soit  $K_A \geq 1$ . Si on entend par grand, de l'ordre de 100 fois plus grand alors  $K_A > 100$  équivaut à  $-\log(K_A) < -\log(100)$  soit  $pK_A < -2$ . On trouve sur wikipédia qu'un acide est considéré comme fort pour un  $pK_A$  inférieur à  $-1,74$  mais d'autres auteurs considèrent que c'est pour  $pK_A < 0$ . On pourrait alors convenir de dire extrêmement fort pour les premiers et forts pour les derniers.

De façon analogue, une base peut être considéré comme forte si  $pK_B < -2$  autrement dit pour son acide conjugué si  $14 - pK_A < -2$  soit  $pK_A > 16$ . Idem ici, on pourra considérer comme fortes les base des couples de  $pK_A > 14$  et extrêmement fortes celles pour lesquelles  $pK_A > 16$

#### Exemple 1 :

dans le couple  $(H_3O^+, H_2O)$   $H_2O$  est une base qui réagit avec  $H_2O$  selon la réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante  $K_e$ . Le  $pK_B$  de ce couple est donc  $pK_e$  soit 14 à 25°C, 1 atm. Le  $pK_A$  est donc  $14 - pK_B$  soit 0.

#### Exemple 2 :

dans le couple  $(H_2O, HO^-)$   $H_2O$  est un acide qui réagit avec  $H_2O$  selon la réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante  $K_e$ . Le  $pK_A$  de ce couple est donc  $pK_e$  soit 14 à 25°C, 1 atm.

Pour ces deux exemples,  $H_3O^+$  est considéré comme un acide fort et  $HO^-$  une base forte. C'est donc à l'intérieur de l'intervalle  $[0; 14]$  que vont se situer les couples dont les acides et les bases sont faibles

**D'un point de vue pratique, pour un couple acide-base donné, la plupart des couples acide-base rencontrés autres que ceux associés ont des valeurs de  $pK_A$  situées entre 2 et 12 (valeurs prises à 25°C, 1 atm). Dans ce cas, l'acide et la base du couple sont tous les deux faibles.**

Un acide est alors d'autant plus fort que sa constante d'acidité est forte (ce qui traduit qu'il cède facilement un proton à une molécule d'eau)

De même une base est plus forte que sa constante de basicité est forte.

Ainsi :

**Un acide est d'autant plus fort que le  $pK_A$  de son couple est faible et une base est d'autant plus forte que le  $pK_B$  de son couple est faible.**

**Dans un couple acide-base, plus l'acide est fort, plus la base est faible.**

### 4) Prévisibilité d'une réaction acide-base spontanée

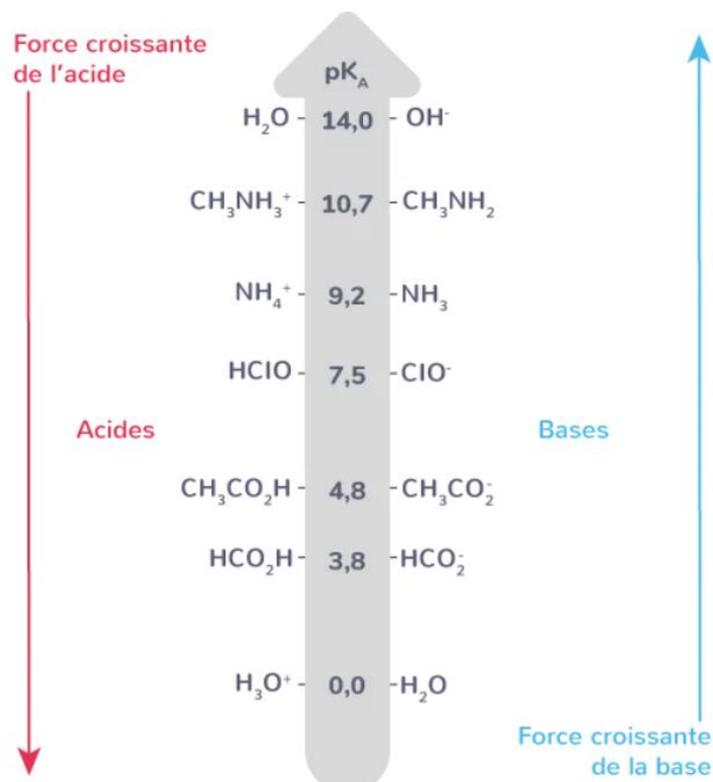
Si on mélange des solutions dans laquelle sont présentes des acides et des bases, on a la règle suivante.

**L'acide le plus fort donc celui du couple où le  $pK_A$  est le plus faible réagit sur la base du couple où le  $pK_A$  est le plus fort et s'il y a une différence de  $pK_A$  d'au moins 3, alors la réaction peut être considérée comme totale.**

Des tables de  $pK_A$  sont fournies à 25°C, 1 atm comme par exemple pour des couples où les acides sont forts ou extrêmement forts et leurs bases associées extrêmement faibles.

Acides Forts	$H_2SO_4$	-4,00	$HSO_4^-$	Bases extrêmement faibles
	HCl	-3,50	$Cl^-$	
	$HClO_3$	-2,70	$ClO_3^-$	
	$HMnO_4$	-2,20	$HMnO_4^-$	
	$HNO_3$	-1,40	$NO_3^-$	
	$CH_3COOH_2^+$	-1,10	$CH_3COOH$	
	$H_3O^+$	0,00	$H_2O$	

Ci-dessous, une table pour des couples dont le  $pK_A$  à 25°C, 1 atm, se situe dans l'intervalle [0; 14]



### Exemple : Description de l'état d'une solution dans un mélange réactionnel

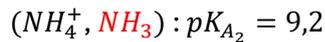
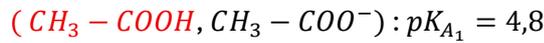
On mélange un volume  $V_A = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $c_A = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  et de  $pH = 2,9$  avec un volume  $V_B = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac de

concentration  $c_B = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  et de et de  $pOH = 2,9$  donc de  $pH = 14 - 2,9 = 11,1$ . Ecrire les réactions ayant lieu et donner les quantités produites.

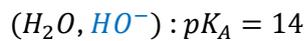
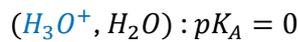
Réponse :

On lit dans la table précédente les  $pK_A$  des couples concernés :

Couples dans lesquels une espèce (en rouge) est majoritaire :



Couples dans lesquels une espèce (en bleu) est minoritaire :



Quantités initiales des espèces réactives :

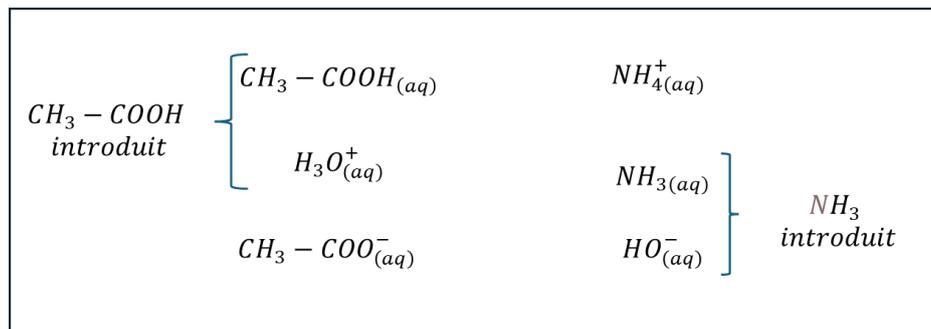
$$n_{CH_3-COO^-} = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} V_A = 10^{-2,9} \times 50 \times 10^{-3} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n_{CH_3-COOH} &= c_A V_A - n_{CH_3-COO^-} = 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3} - 6,3 \times 10^{-5} \\ &= 5,0 \times 10^{-3} - 6,3 \times 10^{-5} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

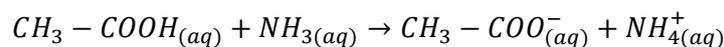
$$n_{NH_4^+} = n_{HO^-} = 10^{-pOH} V_B = 10^{-2,9} \times 30 \times 10^{-3} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n_{NH_3} &= c_B V_B - n_{NH_4^+} = 10^{-1} \times 30 \times 10^{-3} - 3,8 \times 10^{-5} \\ &= 3,0 \times 10^{-3} - 3,8 \times 10^{-5} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

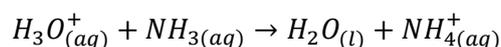
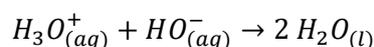
L'état initial en image :



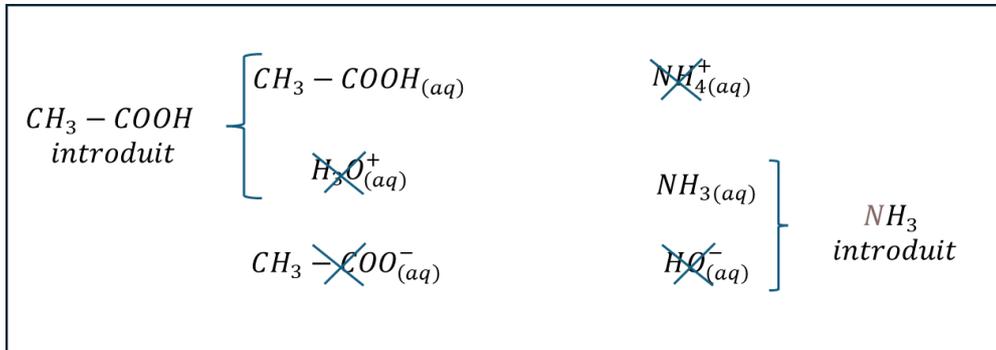
On voit ainsi que les espèces majoritaires sont l'acide éthanöique et l'ammoniac, les autres pouvant même être négligées. L'acide éthanöique a un  $pK_A$  plus faible que celui de l'ion ammonium et la différence des  $pK_A$  est supérieure à 3. L'acide éthanöique réagit donc de façon spontanée et totale sur l'ammoniac selon la réaction prépondérante :



Autres réactions minoritaires :



Afin de ne pas s'embarrasser avec les réactions minoritaires et sans nécessiter d'approximations, on peut considérer que la réaction sera la même que si l'acide éthanoïque n'était pas dissocié et l'ammoniac ne s'était pas encore transformé, autrement dit, en ne tenant pas compte des ions oxonium et hydroxyde apportés par l'eau distillée en quantité négligeable, en partant de ce nouvel état initial :



Pour obtenir les quantités finales en ion éthanoate et en ion ammonium, on peut alors s'aider d'un tableau d'avancement fait à partir de ce nouvel état initial et donc, avec la réaction prépondérante :

		$CH_3 - COOH_{(aq)}$	+	$NH_{3(aq)}$	→	$CH_3 - COO^-_{(aq)}$	+	$NH_4^+_{(aq)}$
Etat initial	0	$5,0 \times 10^{-3}$		$3,0 \times 10^{-3}$		0		0
Etat en cours	$x$	$5,0 \times 10^{-3} - x$		$3,0 \times 10^{-3} - x$		$x$		$x$

Le réactif limitant est l'ammoniac et le degré d'avancement final est  $x_{max} = 3,0 \times 10^{-3} mol$ . On en déduit les quantités finales :

$$n_{CH_3-COO^-} = 3,0 \times 10^{-3} mol$$

$$n_{CH_3-COOH} = 5,0 \times 10^{-3} - 3,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} mol$$

$$n_{NH_4^+} = 3,0 \times 10^{-3} mol$$

Pour avoir les concentrations, il faut diviser ces quantités par  $V_A + V_B = 8,0 \times 10^{-2} L$

On peut également en déduire le pH de la solution en appliquant la formule d'Henderson :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[CH_3 - COO^-_{(aq)}]^{eq}}{[CH_3 - COOH_{(aq)}]^{eq}} \right) = 4,8 + \log \left( \frac{3,0 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} \right) = 5,0$$

Les concentrations en acide éthanoïque et ions éthanoate étant assez proches, nous sommes en présence d'une solution tampon dont le pH est proche du  $pK_A$  du couple. Pour ce pH, en utilisant le diagramme de prédominance du couple ion ammonium, ammoniac, on vérifie que l'ammoniac est en concentration négligeable devant celle de l'ion ammonium comme supposé dans le tableau d'avancement avec le caractère total de la réaction.

