

PARTIE 2 : LES ACIDES / BASES

Séquence 1 : Les couples acide / base

Séance 1 : Réactions chimiques par échange de protons

- Rappels de mathématiques :

La fonction logarithme décimal (\log) est la fonction inverse de la fonction 10^n .

Quelques propriétés de cette fonction :

$$\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$$

$$\log(a^n) = n \cdot \log(a)$$

$$\log(10^n) = n$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b)$$

$$10^{\log(a)} = a$$

Exemples :

$$\log(1) = 0$$

$$\log(10^4) = 4$$

$$\log(10^{-3}) = -3$$

I. Le pH

1. Définition

Les propriétés acides ou basiques d'une solution aqueuse dépendent de leur concentration en ion oxonium H_3O^+ .

Pour connaître cette concentration on mesure le **pH (potentiel Hydrogène), grandeur sans unité.**

Il est défini par la relation : **$pH = -\log [H_3O^+]$** relation vraie pour $[H_3O^+] \leq 0,05 \text{ mol/L}$

avec $[H_3O^+]$ le nombre qui exprime, en mol/L, la concentration en ion oxonium H_3O^+
 \log , représente la fonction logarithme décimale

A partir du pH, on peut déterminer la concentration en ions oxonium : **$[H_3O^+] = 10^{-pH}$**

Exemple : le sang à un $pH = 7,4$; la concentration en ions oxonium dans le sang est donc :
 $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,4} = 4,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque :

- Échelle de pH : $0 \leq pH \leq 14$
- Quand le pH augmente, $[H_3O^+]$ diminue et inversement (*pH est une fonction décroissante de $[H_3O^+]$*)

2. Mesure du pH

a. Indicateurs colorés : substance dont la couleur dépend du pH (mesure peu précise)

Exemple : bleu de bromothymol (BBT) | acide ($pH < 7$) : jaune
| basique ($pH > 7$) : bleu

- b. **Papier pH** : papier imprégné d'un mélange d'indicateurs colorés et qui prend une teinte en fonction du pH (précise à une unité près)
- c. **pH-mètre** : c'est un millivoltmètre relié à 2 électrodes. L'une est une électrode de référence et l'autre une électrode de verre. Les pH-mètres usuels des résultats de mesure précis au dixième près (la 2^e décimale donne une précision illusoire, peu fiable).
Ainsi toute concentration [H₃O⁺] déduite d'une mesure de pH doit être exprimée avec au plus 2 chiffres significatifs.

II - La théorie de Brønsted

1. Acides et bases : définitions.

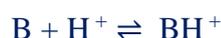
- Un **acide (AH)** au sens de Brønsted est une espèce chimique capable **de céder au moins un ion H⁺ (ou proton)**



L'écriture formelle précédente est appelée **demi-équation acido – basique** et \rightleftharpoons indique que la réaction peut aller dans les deux sens.

Acide	Nom	Demi-équation
HCl	Chlorure d'hydrogène	$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$
CH ₃ -COOH	Acide éthanóïque ou Acide acétique	$CH_3-COOH \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H^+$
NH ₄ ⁺	Ion ammonium	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
H ₃ O ⁺	Ion oxonium	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
H ₂ O	Eau	$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

- Une **base (B)** au sens de Brønsted est une espèce chimique capable **de capturer au moins un proton H⁺**.



Base	Nom	Demi-équation
Cl ⁻	Ion chlorure	$Cl^- + H^+ \rightleftharpoons HCl$
CH ₃ -COO ⁻	Ion éthanoate ou Ion acétate	$CH_3-COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3-COOH$
NH ₃	Ammoniac	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
HO ⁻	Ion hydroxyde	$HO^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
H ₂ O	Eau	$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$

2. Couples acide – base

Un couple acido-basique noté AH / A⁻ est constitué d'un acide AH et d'une base A⁻ liés par l'équation de l'équilibre de Brønsted : $AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$
 L'acide AH et sa base A⁻ sont dits « conjugués »

Couple	Acide	Base
$\text{CH}_3\text{-COOH}_{(aq)} / \text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}$	Acide éthanóïque ou acide acétique	Ion éthanoate ou ion acétate
$\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$	Ion ammonium	ammoniac
$\text{CO}_{2(aq)}, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-_{(aq)}$	Dioxyde de carbone (dissous)	Ion hydrogénocarbonate
$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	Ion oxonium	Eau
$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-_{(aq)}$	Eau	Ion hydroxyde

Remarque :

L'eau appartient à deux couples et est à la fois un acide et une base : c'est une espèce **amphotère ou ampholyte**.

3. Réaction acido – basique

Une réaction acido-basique se produit lorsqu'un acide d'un couple (couple 1) cède un proton à la base d'un autre couple (couple 2). On parle de **transfert de proton**.

Ces réactions sont en général très rapides.

Exemple :

On mélange de l'acide éthanóïque avec de la soude $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ (hydroxyde de sodium).

- L'acide cède un proton à l'ion hydroxyde : $\text{CH}_3\text{-COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{-COO}^-$
- L'ion hydroxyde capte alors ce proton : $\text{HO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

L'équation bilan de cette réaction est donc : $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Lors de cette réaction, on considère donc les deux couples acido-basiques :

- Couple 1 : $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-COO}^-$
- Couple 2 : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$

Remarque : l'ion H^+ n'existe pas seul en solution et n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction acido-basique.

III. Système chimique en équilibre

1. Notion d'équilibre chimique

Etude expérimentale (exemple du livre HACHETTE p 328) :

On considère la solution S_1 d'acide éthanóïque, de concentration en soluté apporté $c_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$. Son pH vaut 3,4.

Le tableau d'avancement associé à la réaction étudiée s'écrit :

Équation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial $x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	Solvant	0	0
État inter- médiaire x	$C_1 \cdot V_1 - x$	Solvant	x	x
État final x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	Solvant	x_f	x_f

L'avancement maximal est atteint si l'acide éthanóique est totalement consommé, soit :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_f = C_1 V_1 - x_{\text{max}} = 0 \quad \text{d'où} \quad x_{\text{max}} = C_1 V_1$$

$$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après le tableau d'avancement, l'avancement final x_f est telle que :

$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_1 = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1$$

$$x_f = 10^{-3,4} \times 100,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Conclusion :

$x_f < x_{\text{max}}$: la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau étant instantanée, cette réaction **n'est donc pas totale** ; le réactif limitant n'ayant pas totalement réagi.

Les réactifs et les produits coexistent à l'état final, leurs concentrations n'évoluent plus. La réaction est dite **limitée**, le système est à l'**équilibre chimique**.

L'équation s'écrit :



Les **deux transformations inverses** se produisent **simultanément**.

Remarque : par ajout de réactif ou de produits, il est possible de modifier un état d'équilibre. Le système évolue alors dans le sens correspondant à la consommation de l'espèce ajoutée.

2. Transformation totale

Une réaction est dite **totale** si le réactif limitant est totalement consommé et si $x_f = x_{\text{max}}$

L'équation s'écrit :

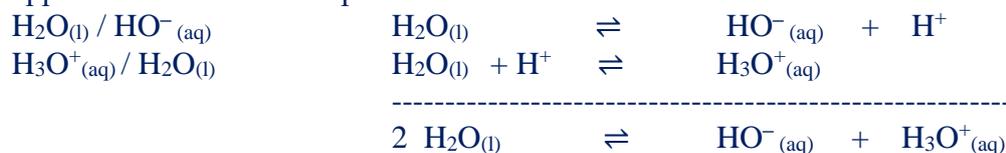


x_f n'est pas affecté par l'addition d'un réactif ou d'un produit.

IV. Force des acides et des bases

1. Autoprotolyse de l'eau

L'eau est un ampholyte, il existe donc une réaction entre l'acide $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et la base $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ appartenant aux deux couples de l'eau :



Cette réaction, appelée **autoprotolyse de l'eau**, a lieu dans toute solution aqueuse et est **très limitée dans le sens direct** →.

On appelle **produit ionique de l'eau** K_e , la grandeur **sans dimension** donnée par la relation :

$$K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{X}] \text{ concentration à l'équilibre de l'espèce X en } \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On associe à K_e la grandeur $\text{p}K_e$ telle que : $\text{p}K_e = -\log K_e$ soit $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

La valeur de K_e dépend uniquement de la température (elle augmente quand la température augmente : *une élévation de la température favorise la dissociation des molécules d'eau*) et non des espèces chimiques en solution aqueuse.

A 25°C $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et $\text{p}K_e = 14$

Une solution acide (basique) se caractérise par
 $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$)

Exemple :

Déterminer la concentration en ion HO^- dans une solution de $\text{pH} = 3$, à la température de 25°C.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

A ce pH la concentration en ions hydroxyde HO^- est négligeable devant celle des ions oxonium H_3O^+

2. Acides et bases forts et faibles

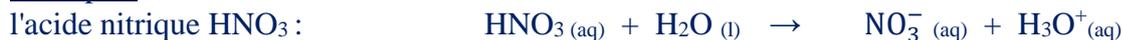
On note c la concentration en soluté apporté en mol/L.

- Certains acides AH, appelés **acides forts**, réagissent totalement avec l'eau suivant l'équation :



L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau, il est sous la forme A^- et H_3O^+ .

Exemples :



La réaction étant totale on a donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = c$

Le pH d'une solution d'acide fort se calcule à l'aide de la relation :

$$\text{pH} = -\log c \quad (\text{valable pour } 10^{-1} \text{ mol/L} \leq c \leq 10^{-6} \text{ mol/L}) :$$

- **Un acide faible AH ne réagit pas totalement avec l'eau**, la réaction conduit à un équilibre chimique :



$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f < c$$

Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

- **Certaines bases A⁻, appelées bases fortes, libèrent des ions HO⁻ par réaction totale avec l'eau.** Ces bases n'existent donc pas en présence d'eau.

Exemples :



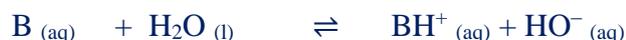
La réaction étant totale on a $[\text{HO}^{-}]_f = c$ or $K_e = [\text{HO}^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]$ soit $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{K_e}{[\text{HO}^{-}]} = \frac{K_e}{c}$

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

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{c} = -\log K_e + \log c$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log c$$

- **Une base faible B ne réagit pas totalement avec l'eau**, la réaction conduit à un équilibre chimique :



$$[\text{HO}^{-}]_f < c$$

Les amines sont des bases faibles et les acides α-aminés sont à la fois des acides et des bases faibles.

3. Effet thermique

Les acides et les bases sont **corrosifs**.

Les réactions entre un acide fort et une base forte (ou acide et base forts dans l'eau) sont totales et très **exothermique** : elle libère de l'énergie. L'élévation de température du mélange est d'autant plus grande que les concentrations sont élevées.

NE JAMAIS VERSER DE L'EAU DANS DE L'ACIDE

Les acides et bases concentrés se manipulent avec une blouse, les lunettes de sécurité et des gants