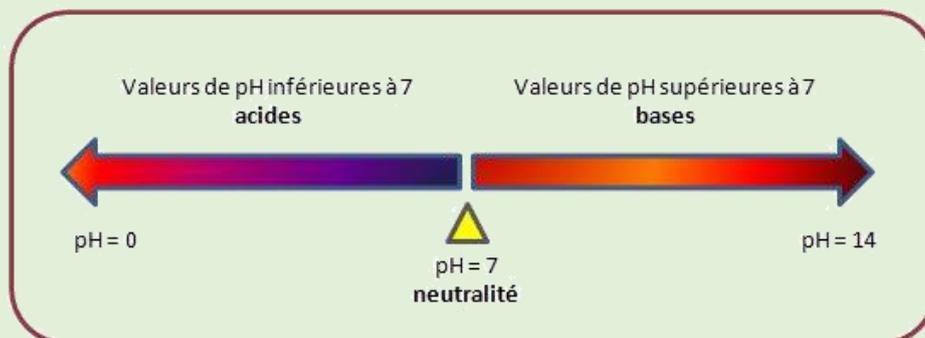


Chapitre 1 : Les acides et les bases

1. Le pH et sa mesure

1.1. Définition

Rappel : le pH indique le caractère acide, neutre ou basique d'une solution aqueuse, sur une échelle de 0 à 14.



Un milieu acide est caractérisé par la présence d'ions oxonium H_3O^+ qui proviennent de la fixation sur une molécule d'eau d'un proton H^+ . Une solution aqueuse est donc considérée comme acide si elle contient plus d'ions H_3O^+ que l'eau pure, son pH est alors inférieur à 7.

Un milieu basique est quant à lui caractérisé par la présence d'ions hydroxyde HO^- formés par la perte d'un proton H^+ par une molécule d'eau. Si une solution aqueuse contient plus d'ions HO^- que l'eau pure, elle est basique et son pH est supérieur à 7.

Définition

Le **pH** (ou **potentiel hydrogène**) d'une solution aqueuse est une grandeur sans dimension (sans unité) définie par :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

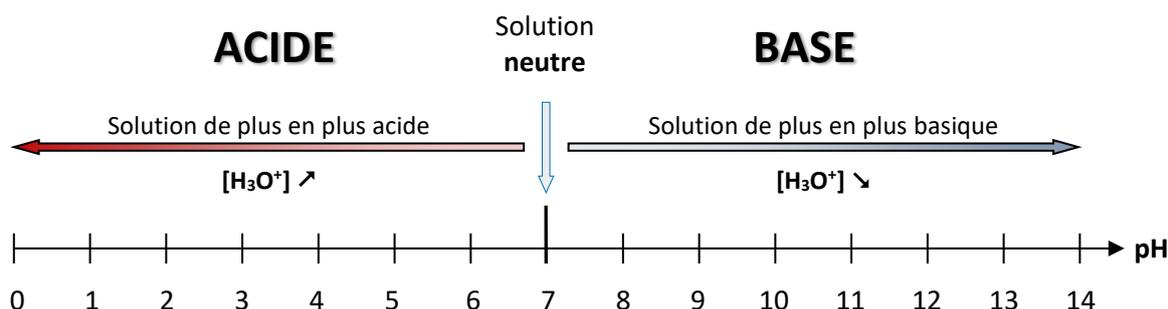
$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{concentration molaire en ions oxonium (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ \log = \text{fonction mathématique } \ll \text{logarithme décimal} \gg \end{array} \right.$

Remarques :

- La mesure du pH permet de calculer la concentration molaire (**exprimée en mol.L⁻¹**) en ions oxonium de la solution aqueuse par la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] \text{ s'exprime alors en mol.L}^{-1})$$

- Le **potentiel hydrogène** (ou **pH**) mesure en fait « l'activité chimique » des ions hydrogène (H^+ , appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme d'ions **oxonium** (H_3O^+) ;
- Le **pH** est une **grandeur logarithmique** : quand une solution devient dix fois plus acide ($\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10$), son pH diminue d'une unité. Si elle devient 100 fois plus acide, le pH diminuera alors de deux unités. Et ainsi de suite (3 unités pour un facteur 1000, etc.).
- À 25°C, le pH d'une solution aqueuse est compris entre **0** et **14** :



Exercice :

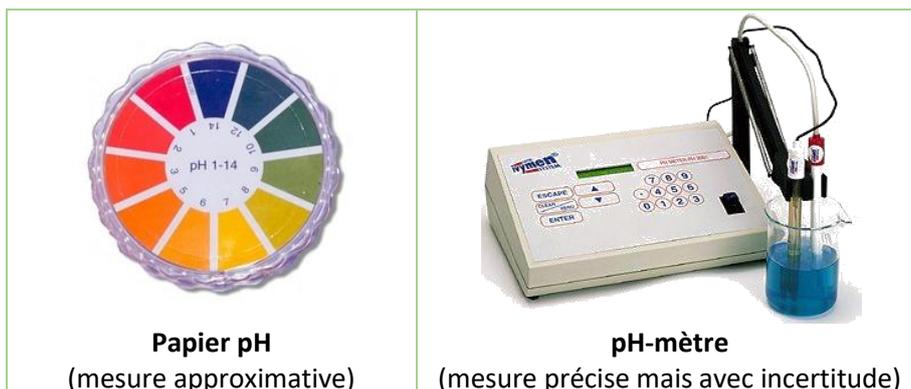
- 1) Déterminer le pH d'une solution S_1 de concentration en ions H_3O^+ égale à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) Déterminer la concentration en ions H_3O^+ d'une solution S_2 dont le pH est égal à 10,8.

Réponses :

- 1) Par définition, $\text{pH} = -\log [H_3O^+] \Rightarrow \underline{\text{A.N.}} : \text{pH} = -\log (5,0 \times 10^{-3}) = \mathbf{2,3}$
- 2) On sait que $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \underline{\text{A.N.}} : [H_3O^+] = 10^{-10,8} = \mathbf{1,58 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}}$.

1.2. Mesure du pH

Le pH d'une solution aqueuse peut être déterminé approximativement en utilisant du **papier pH** ou de manière plus précise avec un **pH-mètre étalonné** :



2. Les équilibres acido-basiques

2.1. Théorie de Brønsted

Joannes Nicolaus Brønsted (1879-1947), est un chimiste danois, né le 22 février 1879 à Varde (Danemark) et connu pour ses travaux sur la réaction chimique. Il formula en 1923 une théorie sur les acides et les bases, simultanément à celle du chimiste anglais Thomas Lowry. Elle porte le nom de **théorie de Brønsted-Lowry** ou plus simplement, **théorie de Brønsted** et s'inspire d'une théorie plus ancienne formulée par un chimiste suédois (**Svante August Arrhenius**, 1859 - 1927), pionnier dans de nombreux domaines, qui reçut le prix Nobel de chimie en 1903.



Définitions (Théorie de Brønsted-Lowry)

- On appelle **acide**, une espèce chimique (molécule ou ion) capable de libérer un ou plusieurs protons (H^+) en solution aqueuse :



Acide = donneur de proton (H^+)

- On appelle **base**, une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons en solution aqueuse :



Base = accepteur de proton

- Un **couple acide/base** (ou couple acido-basique) est constitué de deux espèces chimiques qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'un proton. Les deux espèces chimiques sont dites **conjuguées**. On représente ce transfert par une **demi-équation acido-basique** :



Remarques :

- Les demi-équations acido-basiques obéissent aux lois de conservations (matière et charges) ;
- Le symbole « \rightleftharpoons » signifie que la réaction peut se dérouler dans les deux sens.

Exemples : quelques couples acido-basiques à connaître

Couple acide/base	Acide	Demi-équation acido-basique	Base
$\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}$	HCOOH : acide méthanoïque	$\text{HCOOH}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	HCOO^- : ion méthanoate
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-_{(aq)}$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$: dioxyde de carbone dissous dans l'eau	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate
$\text{HCO}_3^-_{(aq)} / \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$	HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate	$\text{HCO}_3^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	CO_3^{2-} : Ion carbonate
$\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$	NH_4^+ : ion ammonium	$\text{NH}_4^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	NH_3 : ammoniac

Cas particulier de l'eau :

Couple acide/base	Acide	Demi-équation acido-basique	Base
$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	H_3O^+ : ion oxonium	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{H}^+_{(aq)}$	H_2O : eau
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{HO}^-_{(aq)}$	H_2O : eau	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	HO^- : ion hydroxyde

→ L'eau est une espèce dite « **amphotère** » (ou un **ampholyte**) : elle est, à la fois, l'acide d'un couple acido-basique et la base d'un autre couple acido-basique.

⇒ **Toute espèce chimique qui intervient dans deux couples acide-base est appelée ampholyte ou espèce chimique amphotère.**

2.2. Les équilibres chimiques

Rappel : le tableau d'avancement

Équation de la réaction :		RÉACTIFS		PRODUITS	
		aA	$+ bB$	$\rightarrow cC$	$+ dD$
État du système	Avancement (mol)	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
État initial	$x = 0$	$n(A)_0$	$n(B)_0$	0	0
État intermédiaire	x	$n(A)_0 - ax$	$n(B)_0 - bx$	cx	dx
État final	x_{max}	$n(A)_0 - ax_{max}$	$n(B)_0 - bx_{max}$	cx_{max}	dx_{max}

L'avancement maximal x_{max} de la réaction est tel que :

$$n(A)_0 - ax_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = \frac{n(A)_0}{a} \quad \text{ET / OU} \quad n(B)_0 - bx_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = \frac{n(B)_0}{b}$$

- Si $\frac{n(A)_0}{a} < \frac{n(B)_0}{b}$ alors **A est le réactif limitant** $\Rightarrow x_{max} = \frac{n(A)_0}{a}$;
- Si $\frac{n(B)_0}{b} < \frac{n(A)_0}{a}$ alors **B est le réactif limitant** $\Rightarrow x_{max} = \frac{n(B)_0}{b}$;
- Si $\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_0}{b}$ alors on avait au départ un **mélange stœchiométrique** $\Rightarrow x_{max} = \frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_0}{b}$.

→ Les quantités de matière initiales des réactifs étaient dans les mêmes proportions que les nombres stœchiométriques :

$$\frac{n(A)_0}{n(B)_0} = \frac{a}{b}$$

→ Les quantités de matière respectent la stœchiométrie de la réaction.

⇒ À la fin de la transformation chimique, les réactifs ont totalement disparu et l'état final n'est constitué que des produits de la réaction.

Définition

Dans certaines réactions, le réactif limitant ne disparaît pas totalement à l'état final : la transformation chimique atteint un **état d'équilibre**, les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus. On constate alors que **l'avancement final x_f** ne correspond pas à **l'avancement maximal x_{\max}** :

$$x_f < x_{\max}$$

Remarques :

- On symbolise un état d'équilibre dans une équation de réaction par le symbole « \rightleftharpoons » : la réaction peut alors se produire dans le sens direct (\rightarrow) ou dans le sens indirect (\leftarrow) ;
- On peut modifier un état d'équilibre par ajout de réactif(s) ou de produit(s) : le système évoluera alors pour rétablir l'état d'équilibre (principe de Le Chatelier⁽¹⁾).

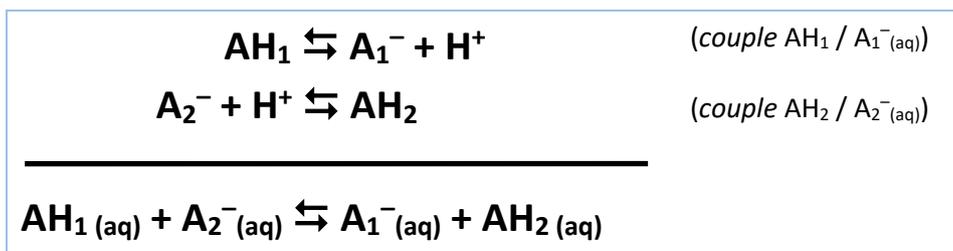
2.3. Les réactions acido-basiques

Définition

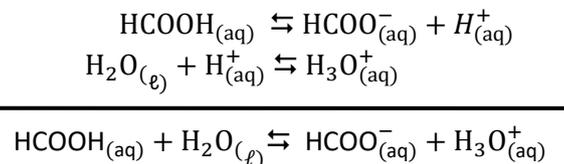
Une **réaction acido-basique** est une réaction de transfert de proton(s) entre l'acide d'un couple acido-basique et la base d'un autre couple. Les produits de la réaction sont les formes **conjuguées** des réactifs. L'équation de la réaction est :



Cette équation de réaction est la somme de deux demi-équations de chacun des couples Acide / Base mis en jeu :



Exemple :



¹ Le principe de Le Chatelier, ou loi générale de modération, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry Le Chatelier en 1884.

Programme :

A) Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H⁺

Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène H⁺ : acide et base de Brønsted, couple acide-base, réaction acide-base.

Couples acide-base de l'eau, de l'acide carbonique, d'acides carboxyliques, d'amines.

Espèce amphotère.

Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène, les couples acide-base mis en jeu et établir l'équation d'une réaction acide-base.

Fait au chapitre 8

Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.

Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.

B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques

pH et relation

$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard.

Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H₃O⁺, la valeur du pH de la solution et inversement.

Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H₃O⁺, Cl⁻) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H₃O⁺ apporté.

Capacité mathématique : Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.