

CHAP 05X TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

1. RAPPEL CLASSES ANTERIEURES SUR LES ACIDES ET BASES.

1.1. ECHELLE DE pH

Sur les étiquettes d'eau minérales, on peut lire pH suivi d'une valeur voisine de 7. Le pH est une grandeur liée à l'acidité.

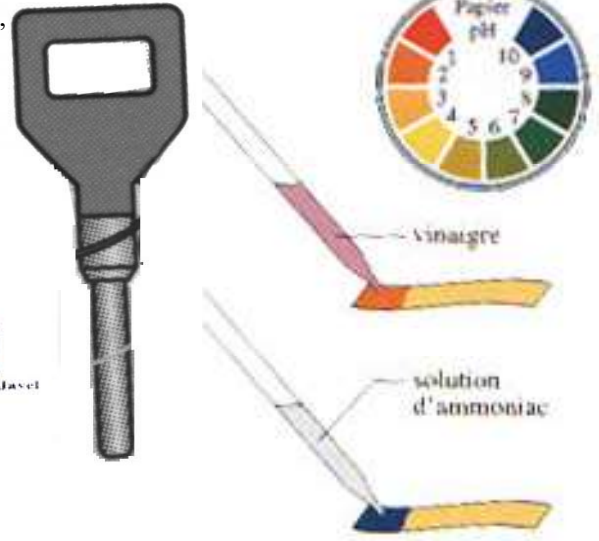
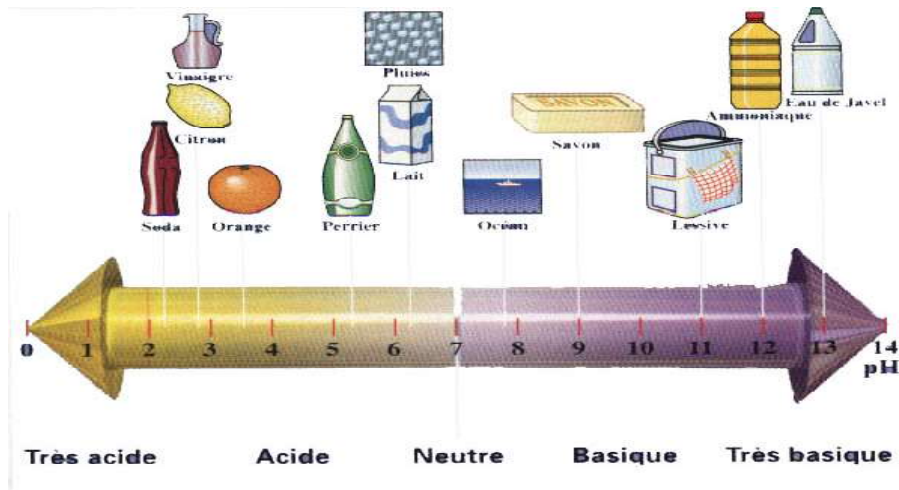
Un liquide contenant de l'eau peut être acide, basique ou neutre.

Le pH se détermine à l'aide de papier-pH ou d'un pH-mètre. Le pH mesure l'acidité, la neutralité ou la basicité d'un liquide contenant de l'eau.

La valeur du pH est comprise entre 0 et 14 :

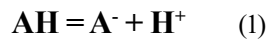
- Les solutions acides ont un pH inférieur à 7.
- L'eau pure a un pH égal à 7: elle est dite neutre.
- Les solutions basiques ont un pH supérieur à 7.

Une solution est: - d'autant plus acide que son pH est faible.
- d'autant plus basique que son pH est grand.



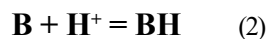
1.2. THEORIE DE BRONSTED DES ACIDES ET DES BASES.

Un **acide** AH au sens de Brønsted est une entité chimique capable de **perdre un proton**:



| Acide | Nom | Demi-équation |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| HCl | Chlorure d'hydrogène acide acétique ion ammonium ion oxonium eau | $HCl = Cl^- + H^+$ |
| CH_3-COOH | | $CH_3-COOH = CH_3-COO^- + H^+$ |
| NH_4^+ | | $NH_4^+ = NH_3 + H^+$ |
| H_3O^+ | | $H_3O^+ = H_2O + H^+$ |
| H_2O | | $H_2O = HO^- + H^+$ |

Une **base** B au sens de Brønsted est une entité chimique capable de **capter un proton**:



| Base | Nom | Demi-équation |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| NH_3 | ammoniac ion acétate ion chlorure ion hydroxyde eau | $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ |
| CH_3-COO^- | | $CH_3-COO^- + H^+ = CH_3-COOH$ |
| Cl^- | | $Cl^- + H^+ = HCl$ |
| HO^- | | $HO^- + H^+ = H_2O$ |
| H_2O | | $H_2O + H^+ = H_3O^+$ |

Johannes Nicolaus Brønsted
(1879 - 1947)



Chimiste danois, contribua grandement à l'avancée de l'électrochimie.

La première théorie intéressante, concernant les acides et les bases en solution aqueuse, est celle du Suédois Arrhénius. En 1923, Brønsted, associé au chimiste anglais Lowry, propose une autre théorie plus générale que celle d'Arrhénius: "Est acide tout composé pouvant perdre un proton; la base est le composé susceptible de le capter."

Il existe une théorie plus moderne des acides et des bases, due à Gilbert Lewis.

1.3. LES COUPLES ACIDE / BASE ET LA DEMI-EQUATION ACIDO-BASIQUE.



Habit de Vinaigrie.

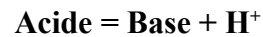
Quand un acide fournit un proton H^+ , il produit une espèce chimique capable de fixer ce proton. Dans la demi-équation (1), l'espèce chimique A^- est donc une base, la **base conjuguée** de l'acide considéré.

De même, quand une base capte un proton H^+ , elle engendre une espèce chimique susceptible de perdre ce proton. Dans la demi-équation (2) l'espèce chimique BH est donc un acide, l'**acide conjugué** de la base considérée.

A tout acide correspond donc une base et à toute base correspond un acide. L'ensemble de deux espèces conjuguées (un acide et sa base conjuguée ou une base et son acide conjugué) constitue un **couple acide/base** (l'acide est écrit avant la base).

Un couple acide/base, AH/A^+ ou BH^+/B , est l'ensemble d'un acide et d'une base qui se correspondent dans les réactions acido-basiques.

On associe une demi-équation acido-basique, qui peut être écrite dans un sens ou dans l'autre:



| Couple | Nom de l'acide | Nom de la base |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| $NH_4^+ / NH_3(aq)$ | ion ammonium | ammoniac |
| $CH_3-COOH(aq) / CH_3-COO^-(aq)$ | acide acétique | ion acétate |
| $H_3O^+(aq) / H_2O$ | ion oxonium | eau |
| $H_2O / HO^-(aq)$ | eau | ion hydroxyde |

1.4. LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES.

Un acide peut réagir avec une base ou une base avec un acide; mais deux acides ne réagissent pas entre eux, de même que deux bases.

Une **réaction acido-basique** fait intervenir deux couples acide/base A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- .

Envisageons une transformation chimique où l'acide A_1H réagit avec la base A_2^- .

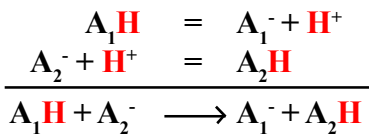
Dans les demi-équations, on utilise le signe = (écriture formelle):

- le réactif A_1H est un acide, il perd donc un proton: $A_1H = A_1^- + H^+$

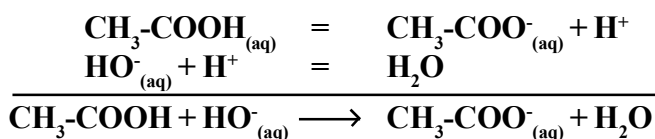
- le réactif A_2^- est une base, il capte un proton: $A_2^- + H^+ = A_2H$

Pour obtenir l'équation chimique de la réaction, on combine ces deux demi-équations en considérant le fait que le proton libéré par A_1H est capté par A_2^-

Dans l'équation acido-basique, on emploie le signe \longrightarrow puisqu'il s'agit d'une véritable réaction chimique:



Exemples.







Le terme **acide** est emprunté au latin *acidus*. Il apparaît au XVI^e siècle (1545) à propos d'un fruit. L'adjectif latin *acidus* vient du mot *acere*, "être aigre", apparenté à *acer* "pointu, perçant". On retrouve le même radical *ac* (provenant de l'indo-européen *ak* - "pointe") dans *acetum*, "vinaigre", *acies*, "pointes" (qui a donné acier), *acer*, "âcre, aigre", *acerbus*, "acerbe".

"Acide" devient un terme de chimie, comme adjectif et surtout comme nom, à la fin du XVII^e siècle. Le sens actuel apparaît à la fin du XVIII^e siècle avec A.L. de Lavoisier (1713-1794) et L.B. Guyton de Morveau (1737-1816), en opposition à la base.

2. LE pH DES SOLUTIONS AQUEUSES.

Toute solution contient des ions H_3O^+ . La concentration molaire de ces ions peut varier de manière considérable: de quelques $mol.L^{-1}$ (dans des solutions fortement acides) à quelques $10^{-15} mol.L^{-1}$ (dans des solutions fortement basiques). La grandeur pH permet de comparer commodément les valeurs des concentrations des ions H_3O^+ dans diverses solutions.

Pour se rendre compte de l'échelle importante des grandeurs de la concentration en ions oxonium qui ne peuvent être représentés sur un axe à une échelle unitaire, on peut visualiser les concentrations à l'aide d'une échelle de longueurs:

| solutions | acide nitrique | vinaigre | eau salée | hydroxyde de sodium |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[H_3O^+]$ ($mol \cdot L^{-1}$) | 10^{-2} | 10^{-4} | 10^{-7} | 10^{-13} |
| exemple de longueurs représentées par un segment de 1,5 cm à différentes échelles |  1,5 m |  150 m |  150 km |  150 millions de km |
| échelle | 10^{-2} (1/100) | 10^{-4} (1/10 000) | 10^{-7} (1/10 000 000) | 10^{-13} (1/10 000 000 000 000) |

On préconisa alors d'utiliser une échelle logarithmique, la relation entre le pH et la concentration en ions oxonium d'une solution fut donnée en 1909.

On retiendra que le pH est lié à la concentration des ions H_3O^+ par la relation:
$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$$

où c° est appelée constante standard: $c^\circ = 1 mol/L$.

Exemple.

Le pH d'une solution aqueuse contenant des ions oxonium de concentration $[H_3O^+] = 3,0 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$ vaut:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] = -\log_{10} [3,0 \times 10^{-5}] = 4,5$$

Dans cette relation $[H_3O^+]$ représente le nombre qui mesure la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution exprimée en $mol.L^{-1}$.

Le pH permet à l'inverse de déterminer la concentration en ions oxonium: $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$.

Exemple.

La concentration en ions oxonium d'une solution aqueuse de $pH = 8,2$ vaut: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8,2} = 6,3 \times 10^{-9} mol.L^{-1}$.

Remarque.

Lorsque la concentration en ions H_3O^+ diminue, le pH augmente, et inversement.

Ceci est dû au fait que la fonction log est une fonction croissante.

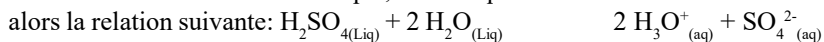
Soit deux solutions A et B telles que $[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B$ alors $\log_{10} [H_3O^+]_A > \log_{10} [H_3O^+]_B$

En prenant l'opposé, il vient donc $-\log_{10} [H_3O^+]_A < -\log_{10} [H_3O^+]_B$, soit $pH_A < pH_B$

Attention.

La plupart des acides rencontrés, sont des monoacides. Ce sont des acides qui libèrent un proton H^+ . Mais dans le cas de polyacides, on aura une petite complication.

Prenons le cas de l'acide sulfurique, dont l'équation de la réaction avec l'eau est:



C étant la concentration en acide sulfurique $H_2SO_{4(Liq)}$, soluté apporté, alors $[H_3O^+] = 2C$ ce qui donne

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{2C}{c^\circ}\right)$$

