

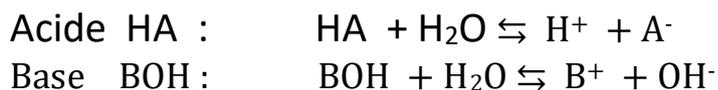
CHAPITRE 7 : réactions acides –bases en chimie des solutions

1-Couples acide-base

1-1 évolution des notions d'acide et de base :

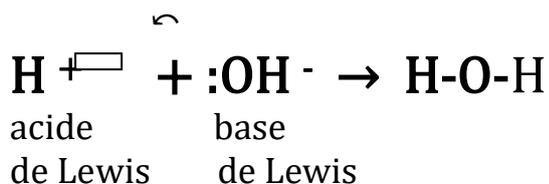
a)-Théorie d'Arrhenius :

Définition : un acide(base) est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions $H^+(OH^-)$.



b) Théorie de Lewis :

Définition : Un acide (base) est un composé chimique qui présente une lacune et accepteur d'électron (doublet électronique disponible : donneur d'électron)



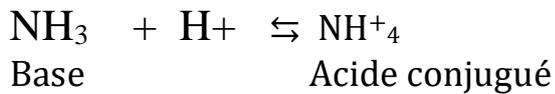
c) Théorie de Bronsted

Remarque :

cette théorie est très importante pour le calcul des pH et elle est valable pour tous les solvants .

1- Acides et bases selon Bronsted :

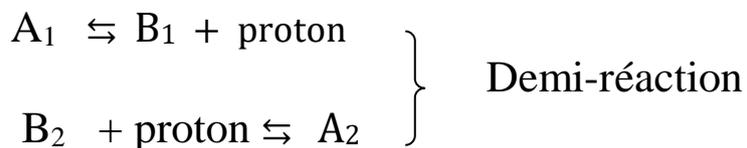
Définition : Un acide (base) est un composé capable de céder (capter) un proton H^+ .



(CH₃COOH/CH₃COO⁻) et (NH₄⁺/NH₃) sont deux couple acides -bases

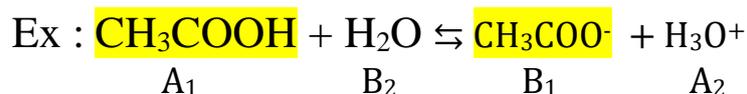
a) Réaction acide – base :

Les protons (H⁺) n'existent pas à l'état libre.
 Pour qu'un acide puisse céder des protons , il faut en sa présence une base susceptible de les fixer .

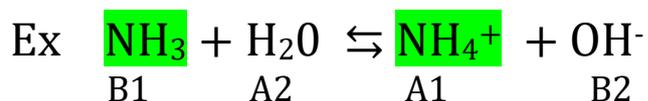


b) Caractère ampholyte de l'eau :

b)1-Comportement basique de H₂O :



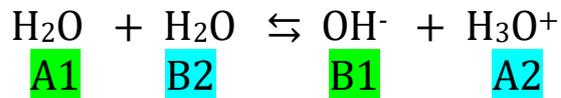
b)2-Comportement acide de H₂O



Les couples acide-base (NH₄⁺/NH₃) et (H₂O/OH⁻)

L'eau peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base ; elle présente donc un caractère ampholyte (deux rôles).

Puisque l'eau est ampholyte, on peut envisager la réaction entre deux molécules d'eau.



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$K_{eq} \text{ à } 298 = 3,24 \cdot 10^{-18}$ (conductimétrie)

Ces deux relations permettent de définir et de calculer le produit ionique de l'eau K_e

$$K_e = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 298 \text{ °K}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol/L}$$

1 litre d'eau pèse 1000g \rightarrow (1000/18)mol
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g/mol}$ à 25°C

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad K_e \text{ produit ionique de l'eau}$$

c) Concentration en ion H_3O^+ , notion de pH :

Dans l'étude quantitative des ions acides H_3O^+ et basiques OH^- ; l'eau est choisie comme référence. On parle d'électroneutralité ($[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Electroneutralité} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \\ K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \end{array} \right\} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Le milieu est dit neutre

On définit le pH par : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 7 \rightarrow \text{milieu neutre}$
 $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow \text{milieu acide}$
 $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} > 7 \rightarrow \text{milieu basique}$

On définit aussi le pOH par : $\text{pOH} = -\log_{10} [OH^-]$;
sachant que

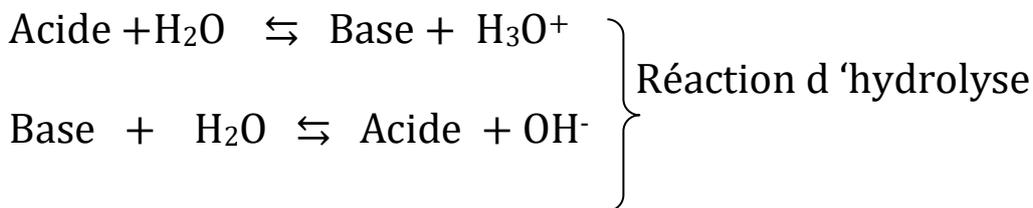
$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

On peut écrire : $-\log_{10}[H_3O^+] - \log_{10}[OH^-] = -\log 10^{-14}$

pH + pOH = 14

d) Force des acides et des bases en solution aqueuse :

Hydrolyse :



Toutes les réactions acide – base dans l'eau se font en fonction de leurs forces par rapport aux couples (H₃O⁺/H₂O) et (H₂O/OH⁻) qui constituent les limites des mesure de pH (0-14)

2-Force d'un acide :

Soit la réaction : Acide + H₂O ⇌ Base + H₃O⁺

$$K_{eq} = \frac{[Base] [H_3O^+]}{[Acide] [H_2O]} \rightarrow K_a = K_{eq} [H_2O] = \frac{[Base] [H_3O^+]}{[Acide]}$$

K_a : constante d'acidité

$$\boxed{\text{pKa} = - \log_{10}\text{Ka}}$$

L'acide est autant plus fort que sa constante d'acidité Ka est plus forte (son pKa plus faible) et inversement .

Tous les acides qui ont des pKa finis sont plus faibles que l'acide H₃O⁺

Certains acides sont plus forts que H₃O⁺ comme HCl ; HNO₃ ; HClO₄ ;..... ils totalement dissociés dans l'eau

Force d une base :

Soit la réaction : Base + H₂O ⇌ Acide + OH⁻

$$K_b = \frac{[\text{Acide}] [\text{OH}^-]}{[\text{Base}]} = \frac{[\text{Acide}] K_e}{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$K_e = K_a \cdot K_b \quad \text{p}K_e = 14 = \text{p}K_a + \text{p}K_b$$

Pour tout couple A/B on a :

$$\boxed{\text{pKa} + \text{pKb} = 14}$$

Une base est autant plus forte que son pKb est plus faible (Kb forte) et que pKa de son acides conjugué est plus fort (Ka faible)

Dans le cas des bases plus fortes que OH⁻ (NaOH ; KOH) la réaction dans l'eau est totale .

Les pH des solutions aqueuses simples

Cas d'un monoacide fort.

On prendra le cas du **chlorure d'hydrogène HCl** dissout dans l'eau: la solution d'**acide chlorhydrique**.

On a la réaction: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$.

On **écrivra** alors **deux relations** qu'on :

retrouvera **SYSTEMATIQUEMENT** dans **TOUT CALCUL DE pH**.

premièrement : l'équation de **conservation de la masse**, ou de **conservation de la matière** pour l'espèce considérée.

dans le cas de HCl :

$$C_{\text{HCl total}} = [\text{HCl}]_{\text{non dissocié}} + [\text{HCl}]_{\text{dissocié}}.$$

$$[\text{HCl}]_{\text{non dissocié}} = 0 \text{ (HCl est un acide fort.)}$$

$$[\text{Cl}^-] = C_0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

deuxièmement : l'équation de **conservation de la charge**, "bilan électrique" ou, le plus souvent, "électroneutralité".

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

$[\text{HO}^-] \lll [\text{H}_3\text{O}^+]$, les OH^- sont négligeables vu qu'on a toutes les raisons **pH d'un acide** soit... **acide**.

On arrive donc à

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong C_0, \quad \text{d'où} \quad \mathbf{pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0.}$$

Cette formule est valable pour une concentration C_0 supérieure ou égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si la concentration C_0 a une valeur inférieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas :

Il faut tenir compte des ions de l'eau, (l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.)

Ex : calcul d'un pH d'une solution de HCl à $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

application : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_0 = -\log 10^{-8}$, soit....8!!!! "On

écrit la conservation de la matière:

$$10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}]_{\text{non dissocié}}$$

$$(\text{HCl})_{\text{non dissocié}} = 0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

l'électroneutralité de la solution:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \text{Or, on sait que } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{HO}^-]$$

On en tire facilement $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$ D'où

l'équation du second degré suivante:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0. [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Application numérique: $C_0 = 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$. $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

On pose $X = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$X^2 - C_0.X - 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = C_0^2 + 4.10^{-14} \quad \Delta = 401.10^{-16} \quad X = 10,51.10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}(10,51 \cdot 10^{-8}) = 8 - \text{Log} 10,51 = 8 - 1,02 \quad \text{pH} = 6,98$$

Bien voisin de 7 .

A titre d'exercice on peut chercher le pH d'une solution d'**acide chlorhydrique** à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Cas d'une monobase forte.

On prendra le cas de l'hydroxyde de sodium, **NaOH**, de concentration $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$. On a la réaction de dissolution dans l'eau suivante:



Comme la mise en solution conduit à ce que la réaction précédente soit totale, on se retrouve alors avec $[\text{HO}^-] = C_0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Or, on a: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{HO}^-]$.

En remplaçant $[\text{HO}^-]$ par C_0 on arrive alors, très facilement, en prenant le logarithme de l'expression, à:

$$\text{pH} = 14 + \log C_0.$$

Cette formule n'est valable que si $C_0 \geq 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si $C_0 \leq 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ alors on doit **tenir compte** des ions provenant de l'**autoprotolyse de l'eau**.

On retrouve un raisonnement analogue à celui évoqué pour le calcul de **pH** d'une solution d'**acide chlorhydrique** à $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si l'on considère le calcul du pH d'une solution de NaOH à $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et que l'on élimine la solution **pH = 6** que donnerait une utilisation peu "**raisonnable**" de $\text{pH} = 14 + \log C_0$,

On arrive alors à l'équation d'électroneutralité suivante :

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

On a $[\text{Na}^+] = C_0$, soit $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

On résout l'équation du second degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ qui a la forme suivante:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_0 [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0.$$

Application numérique: on trouve comme seule solution physiquement acceptable celle qui mène à **pH = 7.02**

$$X^2 + C_0 X - 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = C_0^2 + 4 \cdot 10^{-14} = 10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14} = 401 \cdot 10^{-16} \quad X = 9,51 \cdot 10^{-8}$$

Cas de mono acide faible.

On prendra l'exemple de l'acide **acétique**, de formule **CH₃CO₂H**.

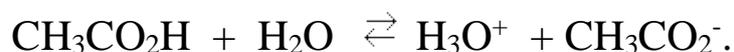
L'anion conjugué de l'acide **acétique** sera l'anion "acétate" **CH₃CO₂⁻**

Le **pK_a** du couple acide **acétique** / anion **acétate** vaut **4.75** à **25 °C**.

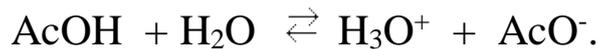
On se placera dans le **cas le plus intéressant** qui est celui où la

concentration **C₀** de l'acide **acétique** est **≥ 10⁻⁶ mol.L⁻¹**.

On écrira l'équation chimique qui a lieu:



Soit, sous forme "abrégée":



On écrira l'équilibre d'**autoprotolyse de l'eau**:



On écrira l'équation de **conservation de la matière**:

$$C_0 = [\text{AcOH}] + [\text{AcO}^-].$$

On écrira l'**électroneutralité de la solution**:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{AcO}^-].$$

Dès à présent une **simplification évidente** apparaît lorsqu'on écrit l'électroneutralité de la solution. Le **pH** d'une **solution acide** sera forcément... **acide**, en conséquence on aura forcément $[\text{HO}^-]$ qui sera **très inférieur** à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on la néglige.

En conséquence, l'électroneutralité s'écrira:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AcO}^-].$$

On en déduit **automatiquement** une **autre écriture** de la **constante K_a** de l'**acide acétique**.

K_a s'écrivait sous la forme générale: $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+].[A^-] / [\text{HA}]$

Or, du fait de la **simplification** dans l'**électroneutralité**, K_a devient égale à:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A partir de là on reconnaît, encore une fois, une **équation du second degré** en $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Soit:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - C_0 \cdot K_a = 0$$

Application numérique:

K_a vaut $10^{-4.75}$, soit environ $1.78 \cdot 10^{-5}$. C_0 vaut 0.1 mol.L^{-1} .

On trouve comme seule solution physiquement acceptable celle qui mène à la valeur de **pH** égale à **2.88**. La **concentration des ions H_3O^+ seule acceptable physiquement** étant de $1.325 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration de H_3O^+ est négligeable devant C_0 et K_a devient :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C_0 \quad \text{pH} = 1/2 \cdot (\text{p}K_a - \log C_0)$$

Domaine de validité:

Il faut **pour pouvoir l'appliquer** que le **pH** trouvé à l'aide de cette **formule** soit **strictement inférieur** à la valeur de **$\text{p}K_a - 1$** .

Si jamais la **valeur trouvée par cette formule** est **supérieure** à la valeur de **$\text{p}K_a - 1$** alors il faut **résoudre le trinôme**, l'équation du second degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ obtenu à partir de l'expression de K_a suivante:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Prenons, pour bien "**comprendre**", le cas où "**ça marche**" et le cas où "**ça ne marche pas**".

Le cas où "**ça marche**" :

Quel est le **pH** d'une solution aqueuse d'**acide acétique** de concentration **0.1 mol.L⁻¹** sachant qu'on donne pour valeur de **pK_a** du couple acido basique **AcOH /AcO⁻** la valeur de **4.75 à 25°C**?

On applique la formule approchée et on a:

$$\text{pH cherché} = 1/2 \cdot (4.75 - \log 0.1).$$

Le **calcul** donne la valeur de **pH = 2.875**.

Cette valeur est-elle "**plausible**"?

Si l'acide avait été "**fort**" on aurait trouvé **pH = 1**.

Ici il est "**faible**" donc c'est "**normal**" de **trouver** une valeur **plus grande que 1**.

La **formule approchée** a donné un **pH** qui est **strictement inférieur à 3.75**, c'est à dire à la valeur numérique de **pK_a-1**, **donc on pouvait bien l'appliquer**.

Le cas où "ça ne marche pas" :

Quel est le **pH** d'une solution aqueuse d'**acide acétique**, de concentration **C₀** égale à **10⁻⁵ mol.L⁻¹**, sachant que le **pK_a = 4,75**.

On applique la formule approchée.

On pose le calcul suivant:

$$\text{pH cherché} = 0.5 \cdot (4.75 - \log 10^{-5})$$

On trouve la valeur numérique suivante: **pH = 4.875**.

Cette valeur est-elle plausible?

On voit que si l'acide avait été "**fort**" on aurait dû trouver **pH = 5**.

Ici on trouve un **pH** plus bas que 5 donc déjà c'est "**mauvais signe**" car l'acide est "**faible**".

De plus, la valeur trouvée est situé dans l'intervalle [**pK_a-1; pK_a+1**].

Or, la formule ne peut s'appliquer que si le pH trouvé par cette même formule

est strictement inférieur à pK_a^{-1} .

Donc, on a appliqué une formule hors de son champ d'application.

Il faut donc résoudre l'équation du second degré en $[H_3O^+]$ donnée d'après l'expression suivante:

$$K_a = [H_3O^+]^2 / C_0 - [H_3O^+]$$

$$C_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$pK_a = -\text{Log } K_a \quad K_a = 10^{-pK_a}$$

Avec $pK_a = 4,75$ on trouve $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$

On pose $x = [H_3O^+]$

$$K_a = X^2 / C_0 - X \quad X^2 + K_a X - K_a C_0 = 0$$

$$\Delta = K_a^2 + 4 K_a C_0 = 10,28 \cdot 10^{-10}$$

$$X = 0,715 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\text{Log}(0,715 \cdot 10^{-5}) \quad pH = 5,15$$

On trouve comme valeur numérique $pH = 5,15$, ce qui redevient "plausible" vu les remarques précédentes.