CHAPITRE 7 : réactions acides –bases en chimie des solutions

1. **Couples acide-base**
   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-).

Acide HA  : HA ⇆ H+ + A-

Base BOH : BOH ⇆ B+ + 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)

⤺

**H + + :OH -  → H-O-**H

acide base

de Lewis de Lewis

**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+ .

Ex : CH3COOH ⇆ CH3COO- + H+

Acide base conjuguée NH3 + H+ ⇆ NH+4 Base Acide conjugué

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

1. **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 .

A1 ⇆ B1 + proton

Demi-réaction

B2 + proton ⇆ A2

A1 + B2 ⇆ B1 + A2  Reaction globale

1. **Caractère ampholyte de l ‘eau**

Comportment basique de H2O

Ex : CH3COOH + H2O ⇆ CH3COO- + H3O+

A1 B2 B1 A2

Comportement acide de H2O

Ex NH3 + H20 ⇆ NH4+ + OH-

B1 A2 A1 B2

Les couples acide-base (NH4+/NH3)et(H20/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 entres deux molécules d’eau :

H2O + H2O ⇆ OH- + H3O+

A1  B2  B1 A2

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

Keq = [ H3O+] .[OH-] / [ H2O]2

Keq 298 = 3 ,24 10-18 (conductimetrie)

Ces deux relations permettent de définir et de calculer le produit ionique de l’eau Ke

Ke = Keq [ H2O]2 = [ H3O+] . [ OH-] = 10-14 à 298 °K

[ H2O ] =1000/18 = 55,5 mol/L

1litre d eau pèse 1000g → (1000/18)mol

MH2O =18g/mol à 25°C

Ke= [ H3O+]. [ OH-] = 10-14 Ke produit ionique de l’eau

c) **Concentration en ion H3O+ , notion de pH** :

Dans l’étude quantitative des ions acides H3O+ et basiques OH- ; l’eau est choisie comme référence .On parle d’électroneutralité ( [ H3O+] =[ OH-] )

Electroneutralité → [ H3O+] = [ OH-] →[ H3O+] = [ OH-]

Ke= [ H3O+] . [ OH-] =10-14 = 10-7 mol/L

Le milieu est dit neutre

On définit le pH par : pH = -log 10 [ H3O+]

[ H3O+] = 10-7 mol/L →pH = 7 → milieu neutre

[ H3O+] ˃ 10-7 mol/L →pH ˂ 7→milieu acide

[ H3O+] ˂ 10-7 mol/L →pH ˃ 7→ milieu basique

On définit aussi le pOH par : pOH = -log10 . [ OH-]; sachant que

[ H3O+]. [ OH-] = 10-14

On peut écrire : -log10[ H3O+] - log10[ OH-] = -log10-14

|  |
| --- |
| **pH + pOH =14** |

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

Hydrolyse :

Acide +H2O ⇆ Base + H3O+

Réaction d ‘hydrolyse

Base + H2O ⇆ Acide + OH-

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+

[Base] [ H3O+] [Base] [ H3O+]

Keq = --------------------- → Ka = Keq [H2O] = -----------------------

[Acide] [ H2O] [Acide]

Ka : constante d’acidité

|  |
| --- |
| **pKa = - log10 Ka** |

L’acide est autant plus fort que sa constant 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-

[Acide] [ OH-] [Acide] Ke Ke

Kb=------------------- = ------------------------- = ---------

[Base] [Base] [ H3O+] Ka

Ke = Ka .Kb pKe = 14 = pKa + pKb

Pour tout couple A/B on a :

|  |
| --- |
| **pKa + pKb = 14** |

Une base est autant plus forte que son pKb est plus faible (Kbforte) 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** dissous dans l'eau: la solution d'**acide chlorhydrique**.   
On a la réaction:           H2O  +  HCl http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/Ifleche.gif  H3O+ + Cl-.   
On écriraalors deux relations qu'onretrouvera **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**HCl** total = [HCl]**non dissocié**  + [HCl]**dissocié**.   
[ HCl]**non dissocié** = **0**( **HCl**est un **acide fort**.) [Cl-] = **C0** mol.L-1.

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

[H3O+] =   [Cl-]  +  [HO-]  
 [HO-] ˂˂˂ [H3O+]  , les OH- sont négligeables vu qu'on a toutes les raisons **pH d'un acide** soit... **acide**.   
On arrive donc à

[H3O+] **C0**, d'où  **pH**= - log [H3O+] = **-logC0**.

Cette **formule  est valable pour une concentration C0** **supérieure ou égale** à **10-6mol.L-**1.

Si la concentration**C0** a une valeur **inférieure** à **10-6 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 **10-8mol.L-1**.   
application : **pH**= - log [H3O+] = **-logC0** = -log10-8, soit....**8**!!!! "On écrit la **conservation de la matière**:   
10-8 mol.L-1 = [Cl-]  +  [HCl]non dissocié (HCl)non dissocié  = 0 mol.L-1.   
 l'**électroneutralité de la solution**: [H3O+] =****[HO-]   + [Cl-] Or, on sait que    **Ke**= [H3O+]. [HO-]    
On en tire facilement  [HO-]  =  **Ke /** [H3O+] D'où l'**équation**du **second degré**suivante:

[H3O+]2 - **C0**. [H3O+] **-** **Ke** =  0

Application numérique: **C0** = 10-8 mol. L-1.  **Ke** = 10-14 à 25 °C.

On pose X = [H3O+]

**X2 – C0.X – 10-14 = 0**

**Δ = C02 + 4.10-14 Δ = 401.10-16 X = 10,51.10-8**

**pH = - Log (10,51.10-8) = 8 – Log 10,51 = 8 – 1,02 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**mol.L-1.

**Cas d'une monobase forte.**

On prendra le cas de l'hydroxyde de sodium,  **NaOH**, de concentration **C0** mol.L1.  On a la réaction de dissolution dans l'eau  suivante: 

  NaOH http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/Ifleche.gif  Na+  +  HO-

Comme la mise en solution conduit à ce que la réaction précédente soit totale, on se retrouve alors avec [HO-]  = **C0** mol.L-1.   
Or, on a:  [H3O+] **= Ke /** [HO-]    .

En remplaçant[HO-] par **C0** on arrive alors, très facilement, en prenant le logarithme de l'expression, à:

pH = 14 + log**C0**.

Cette formule n'est valable que si  **C0**   1**0-6**mol.L-1. 

Si **C0**  ** 10-6** mol.L-1alors 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 de **pH** d'une solution d'**acide chlorhydrique** à **10-8** mol.L-1.

Si l'on considère le calcul du pH d'une solution de NaOHà **10-8** mol.L-1 et que l'on élimine la solution **pH = 6** que donnerait une utilisation  peu "**raisonnable** " de pH = 14 + log**C0**,

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

[Na+] +[H3O+]   =  [HO-] = Ke / [H3O+]  . 

On a [Na+] = **C0**, soit **10-8** mol.L-1.   
On résout l'**équation du second degré** en  [H3O+] qui a la forme suivante:

[H3O+]2  + **C0** [H3O+]-**Ke**= 0.

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

**X2 + C0.X – 10-14 = 0**

**Δ = C02 +4.10-14 = 10-16 +4.10-14 = 401.10-16 X = 9,51.10-8**

**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 **pKa** 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**:

CH3CO2H  +  H2O http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/doublefleche.gifH3O+  + CH3CO2-.

Soit, sous forme "abrégée":

AcOH  + H2O http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/doublefleche.gifH3O+  +  AcO-.

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

 2H2O http://marsal.univ-tln.fr/pHdos/doublefleche.gifH3O+  +  HO-.

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

**C0**  =  [AcOH]  + [AcO-].

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

[H3O+]  = [HO-] + [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 [HO-]  qui sera **très inférieur** à [H3O+] on la néglige.   
En conséquence, l'électroneutralité s'écrira:

[H3O+]    =  [AcO-].

On en déduit **automatiquement**une **autre écriture**de la **constante Ka** de l'**acide acétique**.   
**Ka**s'écrivait sous la forme générale:  Ka  =  [H3O+].[A-] / [HA]  
Or, du fait de la **simplification** dans l'**électroneutralité**, **Ka** devient égale à:

Ka = [H3O+]2 / C0 - [H3O+]

A partir de là on reconnaît, encore une fois, une **équation du second degré** en [H3O+]. 

Soit:

[H3O+]2  +Ka[H3O+]. - C0.Ka= **0**

**Application numérique**:   
**Ka** vaut **10-4.75**, soit environ **1.78.10-5**. **C0** 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** **H3O+seule acceptable physiquement**étant de **1.325.10-3**mol.L-1.

La concentration de H3O+ est négligeable devant C0  et Ka devient :

Ka = [H3O+]2 / C0

[H3O+]2 = Ka . C0 pH = 1/2.(pKa – log C0)

**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 pKa-1**.

**Si** jamais la **valeur trouvée par cette formule est supérieure à la valeur de pKa-1**alors il faut **résoudre le trinôme**, l'équation du second degré en [H3O+] obtenu à partir de l'expression de K**a** suivante:

Ka = [H3O+]2 / C0 - [H3O+]

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 **pKa** du couple acido basique **AcOH /AcO-** la valeur de  **4.75**à **25°C**?

On applique la formule approchée et on a:

**pH** **cherché** =   1/2 . (4.75 - log0.1).

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 **pKa-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 **pKa** = 4,75.

On applique la formule approchée.   
On pose le calcul suivant:

**pH** **cherché**  = 0.5.(4.75 -log10-5)

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 [**pKa-1**;**pKa+1**].   
**Or, la formule ne peut s'appliquer que si le pH trouvé par cette même formule est strictement inférieur à pKa-1**.   
Donc, **on a appliqué une formule hors de son champ d'application**.   
**Il faut donc résoudre l'équation du second degré en**  [H3O+] donnée d'après l'expression suivante:

Ka = [H3O+]2 / C0 - [H3O+]

**C0** = 10-5 mol.L-1.

pKa = -Log Ka Ka = 10-pKa

Avec pKa = 4,75 on trouve **Ka**= 1.78.10-5

On pose x = [H3O+]

Ka = X2 / C0 – X X2 +Ka X – Ka C0 = 0

Δ = Ka 2 + 4 Ka C0 = 10,28.10-10

X = 0,715.10-5

pH = - Log(0,715.10-5) pH = 5,15  
On trouve comme valeur numérique **pH**= **5.15**, ce qui redevient "**plausible**" vu les remarques précédentes.