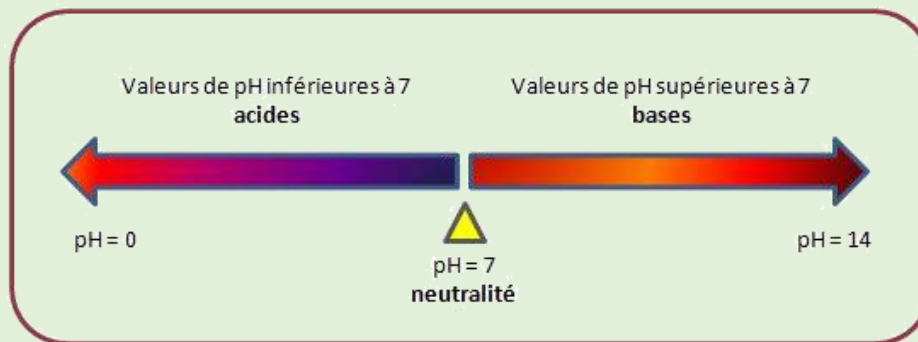


Chapitre 1 : les acides et les bases

I) Le pH et sa mesure

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 :

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

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

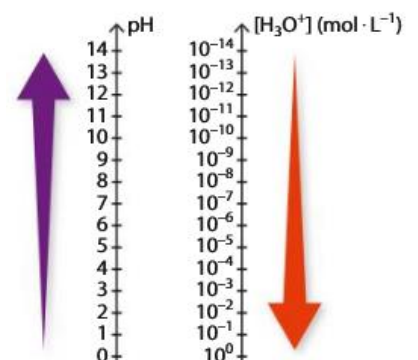
Remarques :

- 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 :

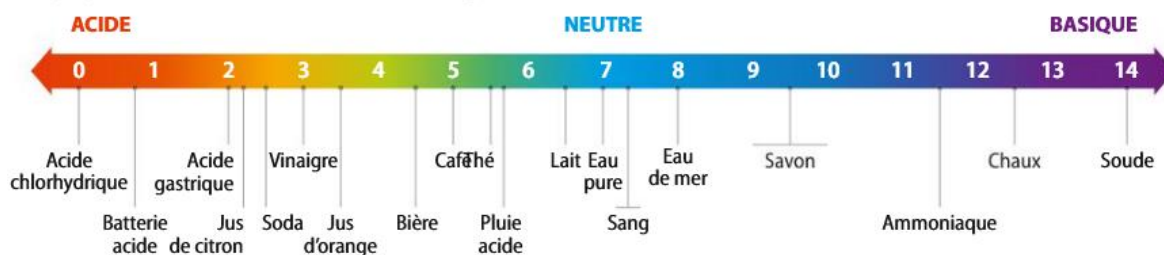
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

($[\text{H}_3\text{O}^+]$ 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 :

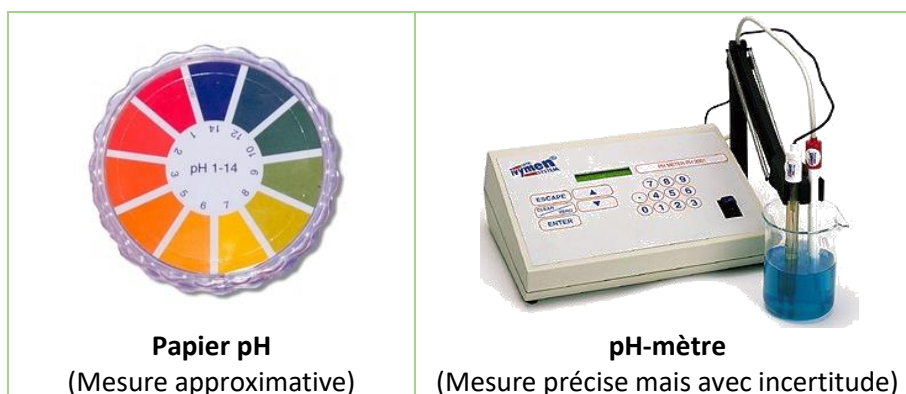
- Déterminer le pH d'une solution S_1 de concentration en ions H_3O^+ égale à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer la concentration en ions H_3O^+ d'une solution S_2 dont le pH est égal à 10,8.

Réponses :

- Par définition, $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow \text{A.N. : } pH = -\log (5,0 \times 10^{-3}) = \mathbf{2,3}$
- On sait que $pH = -\log [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow \text{A.N. : } [H_3O^+] = 10^{-10,8} = \mathbf{1,6 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}}$.

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** :



II) Réactions acido-basiques

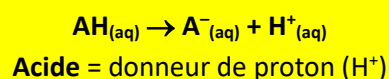
1) Théorie de Brønsted

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.

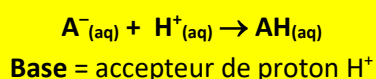


Définitions (Théorie de Brønsted-Lowry)

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



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



- 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** :



- Dans un couple acide/base, on note toujours par convention l'acide à gauche et la base à droite

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

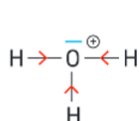
a) Structure des acides et des bases

La structure d'un acide au sens de Brönsted fait apparaître une **liaison polarisée** entre un **atome d'hydrogène** et un autre atome **plus électronégatif** (oxygène, azote...). La rupture de cette liaison permet la libération d'un ion hydrogène H^+ .

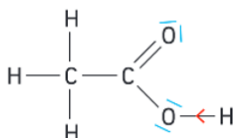
Exemples

Schémas de Lewis d'acides :

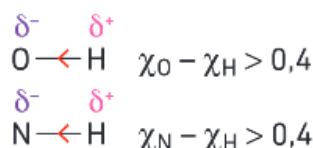
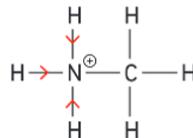
- Ion oxonium



- Acide éthanoïque



- Ion méthylammonium



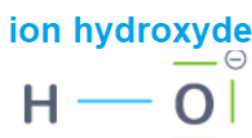
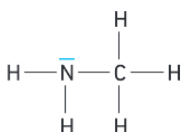
→ Liaisons polarisées susceptibles d'être rompues

Une base au sens de Bronsted comporte dans sa structure un atome tel qu'un atome d'oxygène ou d'azote, portant un ou plusieurs doublets non liants susceptibles de venir **comblent la lacune électronique** d'un ion hydrogène. Une base est donc bien capable de **capter un ion hydrogène H^+**

Exemples

Schémas de Lewis de bases :

- Méthylamine



b) Cas particulier des espèces amphotères :

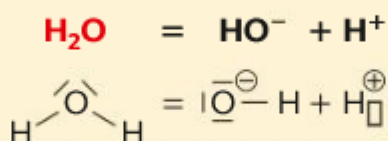
i) L'eau

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

→ L'eau est une espèce **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.

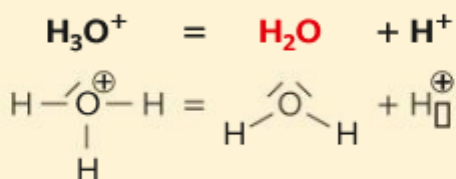
⇒ Toute espèce chimique qui intervient dans deux couples acide-base est appelée **ampholyte** ou **espèce chimique amphotère**.

L'eau est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ auquel on associe la demi-équation :



L'ion hydroxyde HO^- est la **base conjuguée** de l'eau.

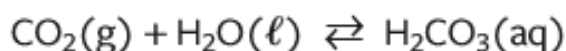
L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ auquel on associe la demi-équation :



L'ion oxonium H_3O^+ est l'**acide conjugué** de l'eau.

ii) L'acide carbonique

L'**acide carbonique** (H_2CO_3) est un acide instable qui se forme lors de la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'eau (**doc. 4**) selon l'équation :



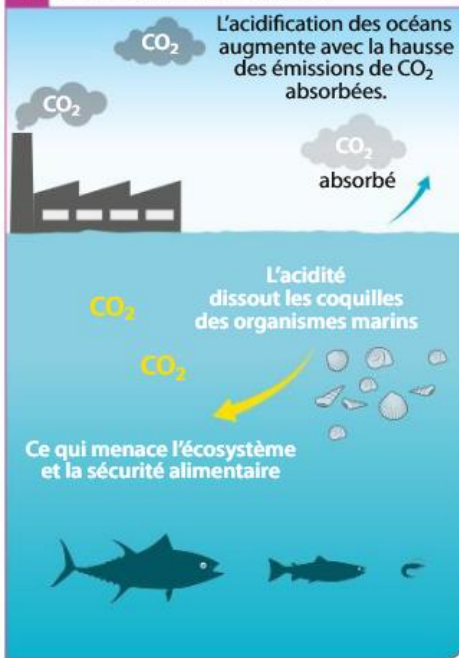
La base conjuguée de l'acide carbonique est l'ion hydrogénocarbonate qui est à son tour un acide dont la base conjuguée est l'ion carbonate :

Couple	$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
Acide	Acide carbonique H_2CO_3	Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
Base	Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-	Ion carbonate CO_3^{2-}
Demi-équation	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (**doc. 5**) est à la fois un acide et une base, c'est une espèce amphotère.

4

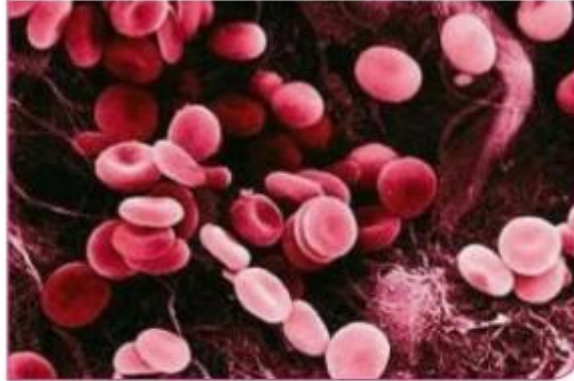
L'acidification des océans



5

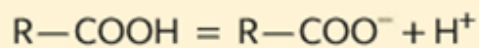
Le pH du sang

Les ions HCO_3^- dont la concentration dans le sang est de $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, permet de maintenir le pH sanguin entre 7,35 et 7,45 grâce au couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$.



c) Cas des acide carboxyliques et des amines

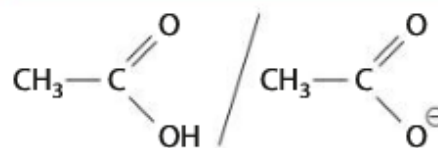
Les **acides carboxyliques** de formule générale $\text{R}-\text{COOH}$ peuvent libérer l'atome d'hydrogène de la fonction **acide carboxylique** (**doc. 6**). Ils appartiennent au couple acide/base $\text{R}-\text{COOH}/\text{R}-\text{COO}^-$ auquel on associe la demi-équation :



La base conjuguée d'un acide carboxylique est appelée **ion carboxylate**.

6

Couple acide éthanoïque/ion éthanoate



Formule semi-développée

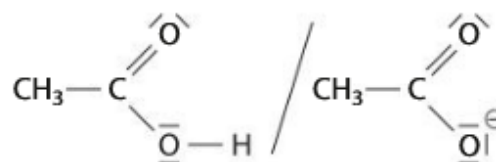
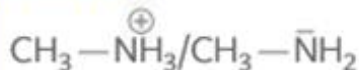


Schéma de Lewis

NB : on dit que l'hydrogène de la fonction carboxyle est « labile », c'est-à-dire « détachable ».

Les amines primaires possèdent un groupe caractéristique $\text{—}\bar{\text{N}}\text{H}_2$. Le doublet non liant du groupe caractéristique permet de capter un ion hydrogène, les amines sont donc des **bases dans la théorie de Brønsted**. L'acide conjugué d'une amine est appelé **ion alkylammonium**.

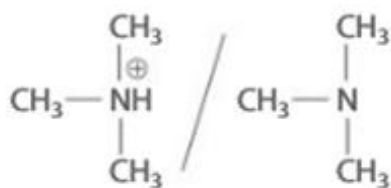
EXEMPLE La méthananine $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ est la base du couple.



Auquel on associe la demi-équation : $\text{CH}_3\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 = \text{CH}_3\text{—}\bar{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^+$

Les amines secondaires et tertiaires sont aussi des bases au sens de Brønsted.

EXEMPLE Le couple ion triméthylammonium/triméthylamine



Formule semi-développée

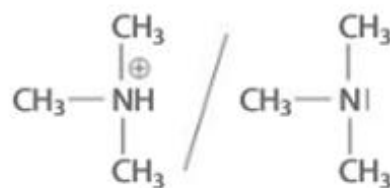


Schéma de Lewis

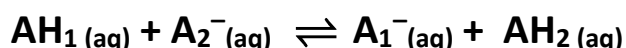
2) Les réactions acido-basiques

Définition

Une **réaction acido-basique** est une réaction de transfert de protons(s) H^+ 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 :

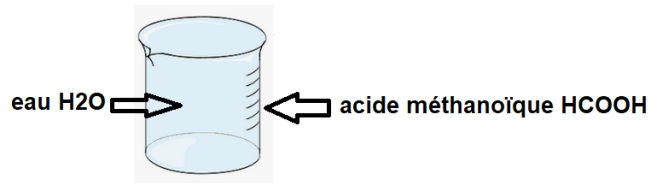


Cette équation de réaction est la somme de deux demi-équations de chacun des couples Acide / Base mis en jeu :



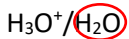
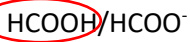
Exemple 1 : écrire la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide méthanoïque HCOOH et l'eau.

On donne les couples HCOOH/HCOO⁻ et H₃O⁺/H₂O



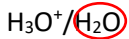
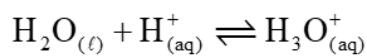
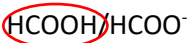
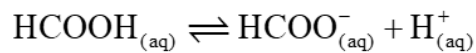
Méthode :

- 1) Ecrire les deux couples acido-basiques et entourer les espèces véritablement présentes dans le bécher.

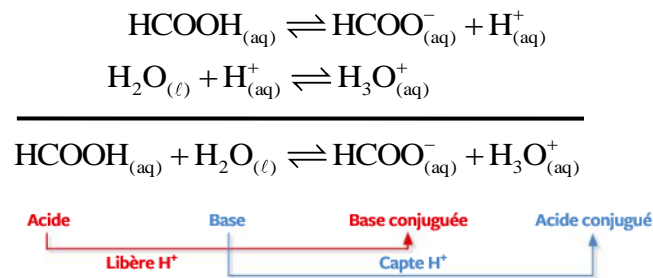


- 2) Ecrire les demi-équations acido-basiques ajustées associées à ces couples en écrivant à gauche les espèces

entourées

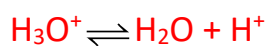


- 3) Faire la somme de ces deux demi-équation en multipliant éventuellement chaque demi-équation par un coefficient multiplicatif permettant d'avoir le même nombre de protons H⁺ dans chaque demi-équation. On peut également ajouter de l'eau dans certains cas si nécessaire pour ajuster.



Exemple 2 : écrire la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et le tartre respectivement modélisés par les espèces H₃O⁺ et CO₃²⁻.

On donne les couples H₃O⁺/H₂O et CO₂/CO₃²⁻.



- 3) On fait la somme de ces demi-équations mais on multiplie la première par 2 afin qu'il y ait le même nombre de protons H⁺ dans chaque demi-équation.

