

B.O. 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.

Les définitions des acides et des bases n'ont cessé d'évoluer depuis deux siècles pour rendre compte des propriétés de ces substances. On utilisera dans le cadre du programme la définition de Brønsted (1923).

I. Théorie de Brønsted.

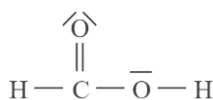
1. Couple acide-base.

L'acide et la base forment un **couple** suivant la relation : Acide \rightleftharpoons Base + H⁺ H⁺ représente un proton échangé.

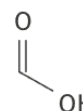
Exemple : l'acide méthanoïque ou acide formique (acide sécrété par les fourmis qui entraîne des brûlures de la peau).

L'acide méthanoïque de formule brute CH₂O₂ peut s'écrire sous différentes formes semi-développées : HCOOH ou HCO₂H

Représentation de Lewis :



Formule topologique :



Analyse de la polarité des liaisons :

Il faut utiliser les électronégativité des différents atomes.

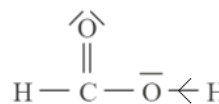
Atome	H	C	O
Electronégativité	$\chi(\text{H}) = 2,2$	$\chi(\text{C}) = 2,6$	$\chi(\text{O}) = 3,4$

Si la différence d'électronégativité est $\leq 0,4$, la liaison est dite non polarisée.

Question : parmi les 2 atomes d'hydrogène de l'acide méthanoïque, lequel est susceptible d'être facilement arraché ?

On constate que la liaison entre le carbone et l'hydrogène n'est pas polarisée $\Delta \chi = 0,4$, tandis que la liaison entre l'oxygène et l'hydrogène est polarisée $\Delta \chi = 1,2$

C'est donc l'hydrogène lié à l'oxygène qui est susceptible de partir.



L'acide et la base formant un **couple** sont appelés acide et base **conjugués**.

acide éthanoïque / ion éthanoate	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻
ion ammonium / ammoniac	NH ₄ ⁺ / NH ₃
ion oxonium / eau	H ₃ O ⁺ / H ₂ O
eau / ion hydroxyde	H ₂ O / OH ⁻
dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate	CO ₂ , H ₂ O / HCO ₃ ⁻
ion hydrogénocarbonate / ion carbonate	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons.

Un **base** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons.

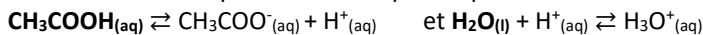
2. Réaction acide-base.

Une réaction acide-base est par définition un échange de proton H⁺ entre **deux couples** acide-base :

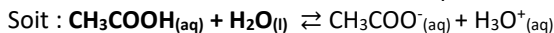
Exemple : réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.

Les deux couples mis en jeu sont : **acide éthanóïque** / ion éthanóate **CH₃COOH** / CH₃COO⁻ et ion oxonium / **eau** H₃O⁺ / **H₂O**
Acide / base conjuguée Acide / base conjuguée

On écrit les demi-équations de chaque couple en identifiant les réactifs :

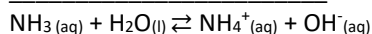
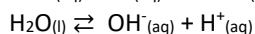
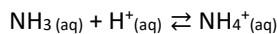


On effectue la somme des deux demi-équations :



Question : Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

Les deux couples mis en jeu sont : ion ammonium / ammoniac (NH₄⁺ / NH₃) et eau / ion hydroxyde (H₂O / OH⁻)



Dans les réactions étudiées ci-dessus, le solvant est l'eau.

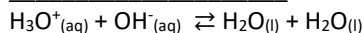
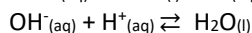
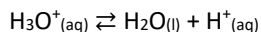
Le cas de l'eau est remarquable puisque l'eau est à la fois un acide (couple H₂O / OH⁻) et une base (couple H₃O⁺ / H₂O)

On dit que l'eau est un solvant amphotère (**ampholyte** ou amphitronique)

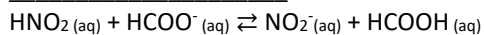
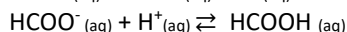
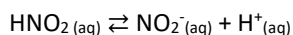
Question : Ecrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique (H₃O⁺ + Cl⁻) avec une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺ + HO⁻).

Les ions Na⁺ et les ions Cl⁻ étant spectateurs, on peut ne pas les faire apparaitre dans les équations de réactions.

Les couples mis en jeu sont alors : H₃O⁺ / H₂O pour l'acide chlorhydrique et H₂O / OH⁻ pour la solution d'hydroxyde de sodium.

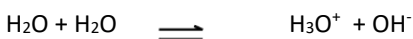
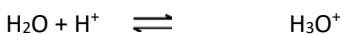
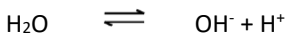


Question : Ecrire l'équation de la réaction de l'acide nitreux en solution (HNO₂ / NO₂⁻) avec une solution de méthanoate de sodium (HCOOH / HCOO⁻).



3. Réaction d'autoprotolyse de l'eau

L'eau peut donner lieu à une réaction d'auto-ionisation spontanée :



C'est à dire que dans l'eau pure, il y a non seulement des molécules d'eau mais également des ions oxonium et hydroxyde en très faible quantité.

Dans un litre d'eau pure, il y a environ 56 mol d'eau et 1,0 × 10⁻⁷ mol d'ions H₃O⁺ et 1,0 × 10⁻⁷ mol d'ions HO⁻.

II. pH d'une solution.

1. Définition du pH.

On a vu que lors de la réaction d'un acide avec le solvant (eau), il se formait des ions oxonium H_3O^+ .

Le pH d'une solution est une grandeur sans dimension définie par : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$ avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

c^0 est appelée concentration standard

L'espèce chimique est supposée être dans une solution qui conserverait les propriétés d'une solution assez diluée pour demeurer **idéale** jusqu'à la concentration **standard** fixée par convention à $c^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Il s'agit donc d'un état extrapolé, qui est souvent assez éloigné de l'état réel

L'état standard correspond à une température $T = 298 \text{ K}$ (25°C) et une pression $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Une solution est **idéale** si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques.

Remarque expérimentale : Pour mesurer le pH, une électrode de mesure de pH est utilisée. Cette électrode n'est pas très précise pour les pH inférieurs à 2 et supérieurs à 12. (voir TP)

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $\text{pH} = -\log\left(\frac{2,5 \times 10^{-2}}{1}\right)$ $\text{pH} = -\log(2,5 \times 10^{-2}) = 1,6$

La mesure du pH permet de calculer la concentration en ions oxonium par la relation :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ La valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ainsi obtenue s'exprime en mol.L^{-1}

Si $\text{pH} = 3,4$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Question : déterminer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique diluée au $1/100^{\text{ème}}$ de concentration initiale $c_i = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par dilution au $1/100^{\text{ème}}$ la solution fille aura pour concentration $c_f = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Soit un $\text{pH} = -\log\left(\frac{2,0 \times 10^{-5}}{1}\right)$ $\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-5}) = 4,6$