

Acides et bases

Introduction



le lac du Poas au Costa Rica (source wikipédia)



Mesure de PH d'un lac acide (source wikipédia)

A proximité de certains volcans, il existe des lacs exhalant des vapeurs toxiques et dans lesquels un bain serait mortel, comme le lac du Poas au Costa Rica (source wikipédia).

Les solutions acides naturelles sont donc connues depuis fort longtemps ainsi que leur action sur des métaux comme le fer, le faisant rouiller, voir le dissolvant en produisant un dégagement d'un gaz inflammable, qui donne de l'eau par combustion et sera appelé air inflammable puis hydrogène.

L'action des acides sur de tels métaux fut qualifiée d'oxydation, appellation dérivée du mot grec oxus désignant ce qui est aigu, pointu, et par extension acide, car une solution acide peu concentrée est piquante pour la langue et une solution concentrée, brûlante pour la peau.

La caractéristique des solutions acides concentrées est donc de produire un dégagement d'hydrogène sur des métaux, à l'exception de métaux précieux comme l'or, pour lequel seule une solution spéciale, mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique appelée eau régale, parvient à l'oxyder.

L'analyse chimique développée au dix-neuvième siècle avec la théorie des atomes et des molécules, a permis d'établir les formules moléculaires des acides.

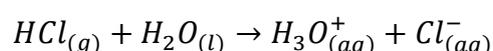
On distingue alors deux familles d'acides :

- Les acides minéraux formés de constituants se trouvant dans les minéraux et pouvant être recréés à partir de ces derniers, comme dans l'exemple du Soufre, minéral de couleur jaune trouvé près des volcans et conduisant à l'élaboration de l'acide sulfurique
- Les acides organiques, produits de réactions d'oxydations se déroulant dans les organismes vivants ou par leur intermédiaire (photosynthèse suivie de fermentation alcoolique suivie d'oxydation ménagées).

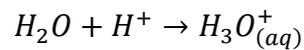
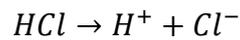
I Définition des acides et des bases au sens de Bronsted (1923)

Prenons l'exemple de l'acide chlorhydrique, anciennement acide muriatique, autrefois obtenu par distillation d'un mélange de sel et d'acide sulfurique, générant du chlorure d'hydrogène.

La réaction du chlorure d'hydrogène dans un excès d'eau (l'eau est alors le solvant) produit la réaction :



L'ion hydronium (on dit aujourd'hui oxonium) $H_3O^+_{(aq)}$ étant un proton lié à une molécule d'eau, cette réaction peut s'analyser avec deux demi-réactions, comme dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction:



La réaction apparaît alors comme un échange de proton entre une molécule de chlorure d'hydrogène et une molécule d'eau, tout comme une réaction d'oxydoréduction était un échange d'électrons entre deux entités chimiques.

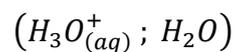
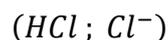
Cela amène à la définition d'un acide et d'une base au sens de Bronsted, telle que définie en 1923 :

Un acide (au sens de Bronsted) est une entité chimique (molécule) susceptible de libérer un proton

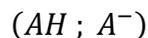
Un base (au sens de Bronsted) est une entité chimique (atome ou molécule) susceptible de capter un proton

Tout acide génère une base après avoir libéré un proton toute base génère un acide après avoir capté un proton.

L'exemple précédent fait ainsi apparaître deux couples acide –base :

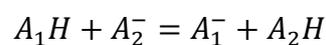


La forme générale d'un couple acide –base peut être décrite sous forme :



où A peut être un élément (atome) , une molécule ou un ion.

Une réaction acido-basique faisant intervenir deux couples prend donc la forme :

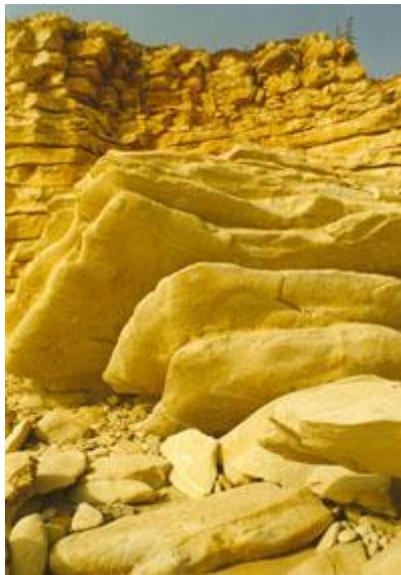


La réaction peut alors se faire totalement dans un sens ou bien conduire à un équilibre.

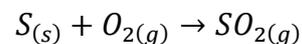
II Les acides minéraux principaux

1) L'acide sulfurique

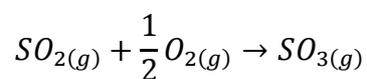
Décelé aux abords des volcans, où il se forme à partir du Soufre, l'acide sulfurique peut être obtenu à partir de ce minerai jaune. La photo ci-dessous montre une montagne de soufre.



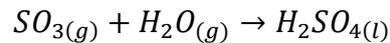
La fabrication de l'acide sulfurique se fait en commençant par brûler du soufre à l'état fondu, la réaction conduisant à un gaz toxique, le dioxyde de soufre :



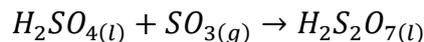
Ce gaz passe ensuite au contact d'un catalyseur au vanadium, qui le transforme en trioxyde de soufre, selon la réaction :



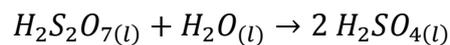
Le trioxyde de soufre est alors mélangé à de la vapeur d'eau, pour former l'acide sulfurique concentré, après condensation.



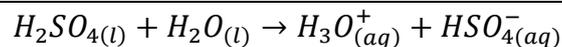
Toutefois, pour améliorer le rendement, le procédé passe par la constitution d'un oléum par dissolution du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique selon la réaction :



L'oléum fournit alors par réaction sur l'eau le produit final, presque pur :

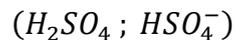


L'acide sulfurique réagit sur l'eau dans une réaction très exothermique :

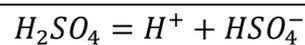


Cette réaction totale fait qualifier cet acide d'**acide fort**.

Le couple acide base correspondant est :

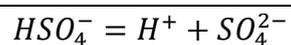


La demi-équation est :



L'ion HSO_4^- qui forme la base conjuguée est appelé ion hydrogénosulfate.

Mais cet ion peut également libérer un proton selon la demi-équation :

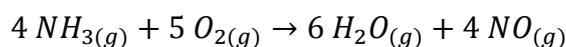


Toutefois, en présence d'eau comme solvant, cette réaction est très partielle, ce qui le fait qualifier d'acide faible.

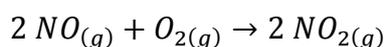
2) L'acide nitrique

Il s'obtient par oxydation de l'ammoniac.

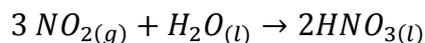
Le monoxyde d'azote est d'abord produit, en présence d'un catalyseur, le platine rhodié, selon la réaction :



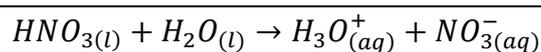
Puis, le monoxyde d'azote est oxydé en dioxyde d'azote :



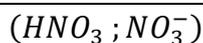
Enfin, le dioxyde d'azote est dissous dans l'eau :



L'acide nitrique réagit totalement lorsqu'il est se trouve en présence d'un excès d'eau selon la réaction :

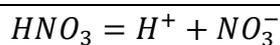


Cette réaction fait apparaître le couple acide –base :



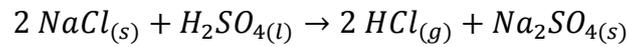
L'acide nitrique est donc un acide fort et sa base conjuguée, l'ion NO_3^- , est appelée **ion nitrate**.

La demi-équation est :

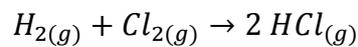


3) L'acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène

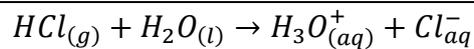
Autrefois appelé acide muriatique, il s'obtenait par distillation d'un mélange de sel et d'acide sulfurique, selon la réaction :



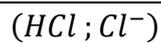
Le procédé moderne de fabrication du chlorure d'hydrogène se fait selon une réaction en phase gazeuse de dichlore et de dihydrogène :



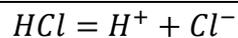
En présence d'un excès d'eau, le chlorure d'hydrogène réagit totalement pour former une solution acide selon la réaction très exothermique :



Le chlorure d'hydrogène est donc un acide fort associé au couple acide base :

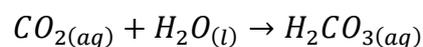


La demi-équation est :

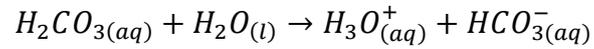


4) L'acide carbonique

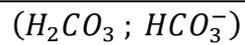
Il se forme par réaction du dioxyde de carbone dissous dans l'eau selon la réaction :



Il réagit alors partiellement avec l'eau selon la réaction :

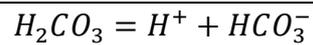


C'est donc un acide faible associé au couple :

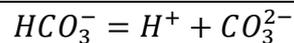


La base conjuguée est l'ion **hydrogénocarbonate**.

La demi-réaction est :



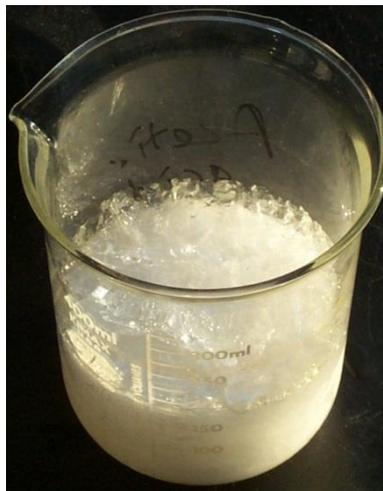
L'ion hydrogénocarbonate est également un acide car il peut libérer un proton selon la demi-réaction faisant apparaître l'**ion carbonate** :



L'acide carbonique est responsable de l'acidification des océans, dont la source est l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Il est également à l'origine du processus d'érosion des roches et notamment aux âges géologiques primitifs, où l'atmosphère était riche en dioxyde de carbone et l'érosion plus intense, par acidification des pluies retombant sur les jeunes montagnes créées par les plissements.

II Les acides organiques



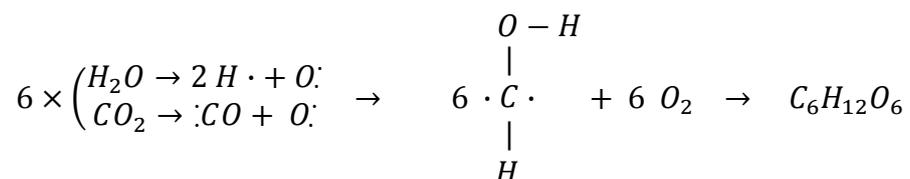
Acide acétique à l'état solide

Pour comprendre l'origine des acides organiques, nous allons nous intéresser à un mécanisme plus ou moins naturel conduisant à la formation de l'acide acétique, ci-dessus en photo, en partant des réactifs de base que sont l'eau et le dioxyde de carbone à l'état gazeux.

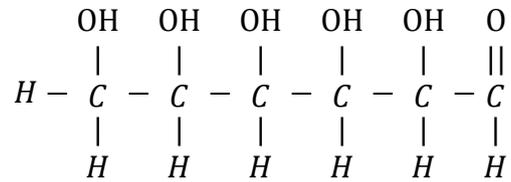
1) La formation de l'acide acétique ou acide éthanoïque

Première étape : la photo-synthèse :

Les plantes transforment le dioxyde de carbone et l'eau atmosphérique en glucides selon un processus utilisant l'énergie du rayonnement solaire. On peut décomposer ce mécanisme schématiquement ainsi, faisant apparaître des radicaux libres.



Le produit de cette réaction est un sucre, glucose ou fructose par exemple. Sa structure chimique fait apparaître cinq groupements hydroxyles OH sur cinq atomes de carbone et une double liaison O sur un atome de carbone (groupement carbonyle).



Les six atomes de carbone, ayant initialement dans le dioxyde de carbone un nombre d'oxydation égal à IV, ont donc été réduits, cinq à un nombre d'oxydation égal à I et un à II

12 atomes d'oxygène ont quant à eux été oxydés pour former le dioxygène gazeux, libéré dans l'atmosphère.

Deuxième étape : la fermentation alcoolique :

Les sucres produits par photosynthèse par les plantes sont stockés dans les fruits (prunes, pommes, poires, etc) ou dans les racines (betterave, pomme de terre, riz). La fermentation est alors le processus mettant en œuvre des bactéries (ferments) naturellement présents à la surface des fruits par exemple et entrant en action pour décomposer les sucres lorsque la peau des fruits flétrit et qu'ils peuvent la traverser.

L'expérience simple (mais interdite par la loi) consiste à remplir de fruits un récipient fermé par un bouchon, sans visser complètement ce dernier pour empêcher l'oxygène de l'air de s'introduire dans le récipient mais permettre aux gaz de réaction de s'évacuer.

Les ferments commencent par une phase où ils se développent avec l'oxygène résiduel enfermé dans le récipient. Puis ils dégradent les sucres dans une réaction appelée fermentation alcoolique, laquelle produit un certain nombre de composés chimiques dont des alcools :

Les composés peuvent être isolés par distillation dans un alambic (pratique interdite en France pour les particuliers).

Sur 30 litres de fruits, la distillation permet d'extraire, en termes de distillat et selon les volatilités des produits:

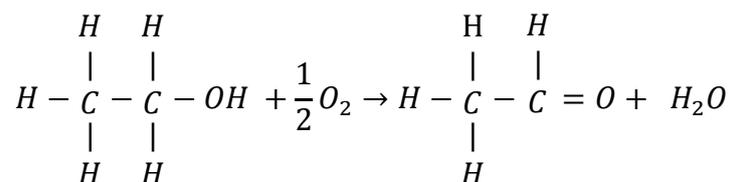
- Un bocal à confiture environ de produits toxiques et appelé tête de distillation : éther, acétone, méthanol
- 2 litres d'un mélange riche en éthanol (60 à 70 % environ) appelé corps de distillation
- 2 litres d'un mélange essentiellement d'eau et de traces d'alcools lourds comme le propanol, appelé queue de distillation.

Seul le corps de distillation est conservé et pour la production des alcools fins (comme le cognac) la distillation est refaite deux fois sur le corps (ce processus s'appelle repasse).

La fermentation alcoolique est un des innombrables processus chimiques se déroulant dans la transformation du jus de raisin en vin.

Troisième étape : les oxydations ménagées successives en aldéhyde puis acide :

L'éthanol produit par fermentation s'oxyde lentement au contact de l'oxygène de l'air. C'est ce qui peut transformer le meilleur des vins en piquette, une fois ouvert et laissé à l'air libre. La réaction est la suivante :

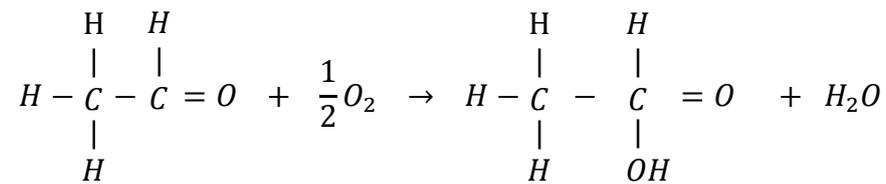


Cette réaction fait passer le nombre d'oxydation du carbone portant le groupement hydroxyle de I à II. Ce dernier est donc oxydé et le dioxygène réactionnel réduit en formant une molécule d'eau. Il s'agit donc bien d'une réaction d'oxydoréduction.

Cette réaction privant le carbone fonctionnel de deux atomes d'hydrogène, le produit de réaction est appelé **alcool déshydrogéné** ou **aldéhyde**.

Il s'agit en l'occurrence, à partir d'éthanol, de l'éthanal.

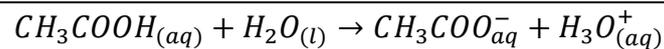
L'oxydation de l'aldéhyde se poursuit selon le mécanisme :



Le produit obtenu, noté en formule semi développée CH_3COOH peut être déshydraté et isolé sous une forme pure solide.

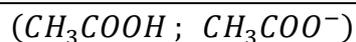
On peut alors le dissoudre dans de l'eau pure pour former une solution aqueuse (c'est-à-dire où l'eau est le solvant, espèce ultra majoritaire).

La réaction qui se produit est alors :



La dissolution d'une mole de ce produit dans un litre d'eau conduisant à une mesure de pH de l'ordre de 3, ce qui correspond à une concentration en ion hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$, on en déduit que CH_3COOH est un acide faible et on l'appelle acide éthanoïque (anciennement acide acétique).

Le couple acide – base associé est :



La demi-équation correspondante est :

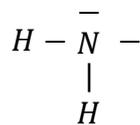


2) Les acides aminés

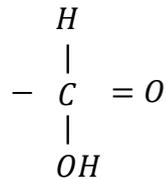
Les acides aminés jouent un rôle essentiel dans la chimie du vivant, car ils sont les briques des protéines. La lecture de portions d'ADN sous forme d'un ARN conduit au niveau des ribosomes à la synthèse d'une succession d'acides aminés et leur assemblage par une liaison dite peptidique.

Un acide aminé est une molécule constituée de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène avec présence d'une fonction amine et d'un groupement carboxyle tels que défini ci-dessous :

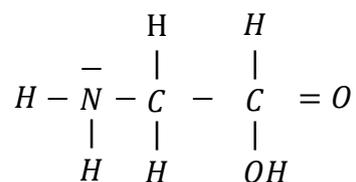
- Fonction amine :



- Groupement carboxyle

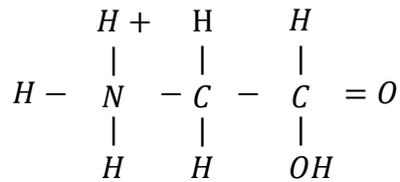


Voici un exemple d'acide aminé : l'acide amino 2 éthanoïque :

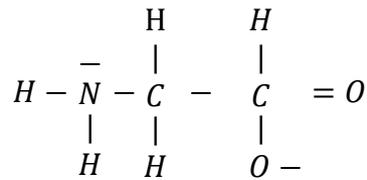


Un acide aminé est à la fois un acide par son groupement carboxyle et une base par son groupement amine.

En pH fortement acide, la forme dominante est :



En pH fortement basique, la forme dominante est :

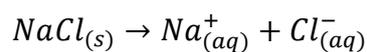


III Les solution aqueuses, le pH

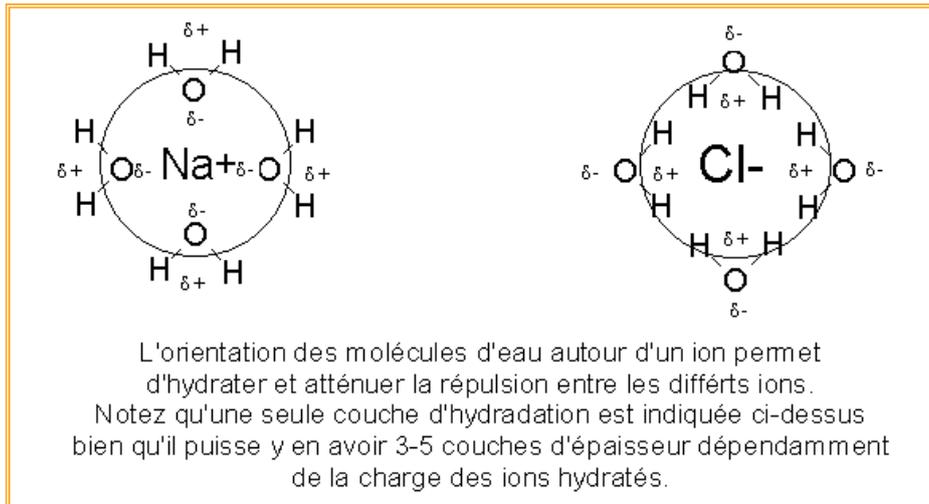
Une solution dans laquelle l'eau est l'espèce ultramajoritaire est qualifiée de **solution aqueuse**, l'eau jouant le rôle de solvant. On appelle sels les composés qui, par dissolution dans l'eau donnent des ions dont un cation métallique, comme le chlorure de sodium de formule $NaCl$.

Dans une solution aqueuse, les ions qui s'y trouvent, sont entourés d'un certain nombre de molécules d'eau, en raison de leur charge et de la forte polarité des liaisons oxygène hydrogène dans la molécule d'eau. On rajoute un petit sigle (aq) pour traduire ce fait.

Ainsi la dissolution de chlorure de sodium solide (principal composant du sel de table) dans de l'eau se traduit par l'équation chimique :



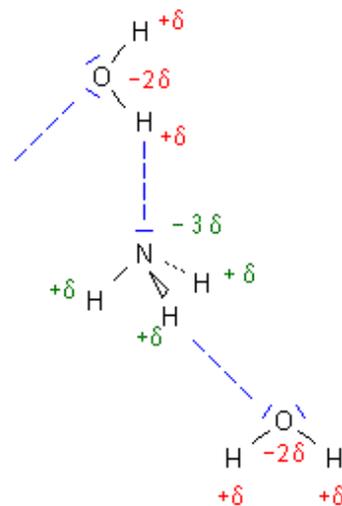
L'ion sodium (le cation métallique) ainsi solvatoé (mis en solution) se présente ainsi :



Il n'y a pas que des sels qui peuvent être dissous dans de l'eau pure mais également les acides comme le chlorure d'hydrogène et les bases comme l'hydroxyde de sodium.

On peut aussi dissoudre des alcools comme l'éthanol. La bonne solvatation de ce dernier s'explique par l'existence de liaisons électrostatiques à courtes distances comme la liaison hydrogène.

La dissolution de l'ammoniac gazeux dans une solution aqueuse s'explique aussi par des liaisons hydrogène.



Liaisons hydrogène entre l'eau et l'ammoniac. Elles expliquent la solubilité de l'ammoniac dans l'eau. L'ammoniac est un composé hydrophile.

Une liaison hydrogène est plus fragile qu'une liaison covalente. Les distances interatomiques entre deux atomes liés par une liaison hydrogène sont environ le double de celle qui les sépare dans une liaison covalente.

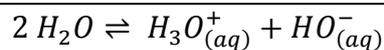
δ représente une charge partielle positive inférieure à la charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Dans une solution aqueuse, l'eau étant l'espèce ultra majoritaire présente un équilibre entre ses ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ et ses ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ qui se traduit par :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{equilibre} [HO^-_{(aq)}]^{equilibre} = K_e$$

K_e est une constante qui croît avec la température et vaut environ 10^{-14} sous pression atmosphérique normale et à 25°C.

Cette constante est associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau qui se fait dans les deux en permanence à l'équilibre :



Dans le cas particulier de l'eau pure (obtenue par distillation), il ne peut y avoir à l'équilibre qu'un nombre égal d'ion oxonium et d'ions hydroxyde. Par conséquent :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{equilibre} = [HO^-_{(aq)}]^{equilibre} = 10^{-7} \text{ mol } L^{-1}$$

La présence des ions $H_3O^+_{(aq)}$ en quantité grande devant $10^{-7} \text{ mol } L^{-1}$ comme dans le cas des solutions acides impose une quantité négligeable d'ions $HO^-_{(aq)}$ et vice versa pour les solutions basiques.

La connaissance de la concentration en ions $H_3O^+_{(aq)}$ permet donc de caractériser les solutions acides et celle en ions $HO^-_{(aq)}$ les solutions basiques.

Or ces concentrations varient fortement d'une solution à l'autre, allant de $10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$ à $10^{-7} \text{ mol } L^{-1}$ en ions $H_3O^+_{(aq)}$ pour des solutions acides et pareil en ions $HO^-_{(aq)}$ pour des solutions basiques.

On définit alors des indicateurs plus pratiques en considérant l'opposé des exposants qu'on appelle des « p ». Ainsi on pose :

$$[H_3O^+]_{(aq)}^{equilibre} = 10^{-pH}$$

$$[HO^-]_{(aq)}^{equilibre} = 10^{-pOH}$$

Soit de façon équivalente en prenant les logarithmes décimaux :

$$pH = -\log [H_3O^+]_{(aq)}^{equilibre}$$

$$pOH = -\log [HO^-]_{(aq)}^{equilibre}$$

La relation entre les ions oxonium et hydroxyde s'écrit alors, en prenant le logarithme:

$$-\log [H_3O^+]_{(aq)}^{equilibre} - \log [HO^-]_{(aq)}^{equilibre} = -\log K_e$$

On est donc amené à poser également :

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

$$pK_e = -\log K_e$$

La relation devient alors :

$$pH + pOH = pK_e$$

pK_e valant 14 à 25°C

Autrement dit, si on connaît le pH d'une solution aqueuse, on connaît son pOH .

Afin de simplifier l'étude des solutions aqueuses, on a donc convenu de ne les caractériser du point de vue de leur caractère acide ou basique que par le pH

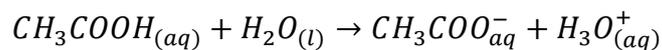
Celui-ci varie donc (généralement) entre 1 et 7 pour les solutions acides, 7 étant la neutralité (ni acide, ni basique) et entre 7 et 13 pour les solutions basiques.

IV Taux de dissociation d'un acide faible

Une solution d'acide éthanóique de concentration $c_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ présente un pH environ égal à 3. Nous avons donc dans la solution :

$$[H_3O^+_{(aq)}] \approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Cela prouve que l'acide éthanóique est un acide faible. En effet, si c'était un acide fort, la réaction suivante serait totale :



Et les ions $H_3O^+_{(aq)}$ seraient pratiquement les ions apportés par cette réaction, car dans l'eau pure il n'y en a une quantité négligeable ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). On aurait donc à l'équilibre :

$$[H_3O^+_{(aq)}] \approx 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Le rapport entre le nombre de moles d'acide ayant réagi et le nombre de moles d'acide introduit, appelé **taux de dissociation**, est égal à :

$$\alpha = \frac{(n_{CH_3COO^-})^{\text{équilibre}}}{n_0} = \frac{(n_{H_3O^+_{(aq)}})^{\text{équilibre}}}{n_0} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{c_0} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-2}$$

Autrement dit, environ une molécule d'acide sur 100 se dissocie. La réaction conduit à un équilibre où très peu de molécules d'acides sont dissociées, ce qui n'empêche pas la solution de produire des effets notables comme piquer la langue, car une solution d'acide éthanóique de concentration $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ a le même pH que du vinaigre.

Nous retiendrons donc que :

Les acides faibles se dissocient très partiellement mais conduisent néanmoins à un pH donnant à une solution de ces acides un caractère acide notable.

Nous voyons bien alors qu'il nous manque un moyen pour prévoir le taux de dissociation à l'avance et ce moyen va être la constante d'équilibre, que la formule d'Henderson va permettre d'établir.

V La formule d'Henderson

L'idée est de mélanger des volumes de mêmes ordres de grandeur d'une solution d'acide éthanoïque dans laquelle la forme acide est dominante et d'une solution d'acétate de sodium dans laquelle la forme basique est dominante puis de mesurer le pH. Voyons le principe expérimental.

Partons d'une solution d'acide éthanoïque de molarité $c_A = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Traitée par un volume égal d'une solution d'hydroxyde de sodium de même molarité, nous obtenons une solution légèrement basique d'acétate de sodium de molarité $c_B = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Prélevons un volume V_A de la solution d'acide éthanoïque et un volume V_B de la solution d'éthanoate de sodium et mélangeons-les. Nous obtenons une nouvelle solution dans laquelle coexistent la forme acide et la forme basique.

L'expérience montre que le pH varie peu pourvu que les volumes V_A et V_B soient de mêmes ordres de grandeur (jusqu'à l'un égal au dixième de l'autre) et qu'il se situe autour d'une valeur égale à environ 5.

Les ions $H_3O^+_{(aq)}$ sont donc, à l'équilibre, négligeables devant les molécules d'acide ou de base conjuguée introduites. On peut donc écrire :

$$[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre} \approx \frac{c_A V_A}{V_A + V_B}$$
$$[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre} \approx \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{c_A V_B}{V_A + V_B}$$

Soit :

$\frac{[CH_3COO^-_{aq}]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}} \approx \frac{V_B}{V_A}$
--

Une série de mesures expérimentales de pH peut alors être faite pour différents couples de volumes :

$V_A(mL)$	10	10	10	10	10	20	30	40	50
$V_B(mL)$	10	20	30	40	50	10	10	10	10
$\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	0	0,30	0,48	0,60	0,70	-0,30	-0,48	-0,60	-0,70
PH	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5	4,5	4,3	4,2	4,1

Une formule expérimentale simple se révèle alors :

$$pH = 4,8 + \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Soit :

$$pH = 4,8 + \log\left(\frac{[CH_3COO_{aq}^-]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}}\right)$$

Soit encore :

$$\frac{[CH_3COO_{aq}^-]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}} = 10^{pH-4,8} = 10^{pH} \times 10^{-4,8}$$

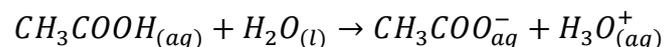
Or :

$$10^{-pH} = [H_3O_{(aq)}^+]^{equilibre}$$

Finalement :

$\frac{[CH_3COO_{aq}^-]^{equilibre} [H_3O_{(aq)}^+]^{equilibre}}{[CH_3COOH_{(aq)}]^{equilibre}} = 10^{-4,8}$
--

La constante du membre de gauche est appelée constante d'équilibre associée à la réaction :



On la note :

$K_A = 10^{-4,8}$

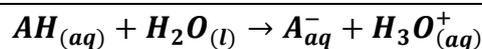
L'opposé de l'exposant de cette constante exprimée en puissance de 10, est noté pK_A (le « power » ou la « puissance » du K_A pour s'en rappeler). Ainsi :

$$pK_A = -\log K_A$$

Inversement :

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

La formule d'Henderson vérifiée pour d'autres couples acide-base s'écrit pour un couple quelconque (AH, A^-) associé à la réaction :



$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A_{aq}^-]^{equilibre}}{[AH_{(aq)}]^{equilibre}} \right)$$

Ou de façon équivalente :

$$\frac{[A_{aq}^-]^{equilibre} [H_3O_{(aq)}^+]^{equilibre}}{[AH_{(aq)}]^{equilibre}} = K_A$$

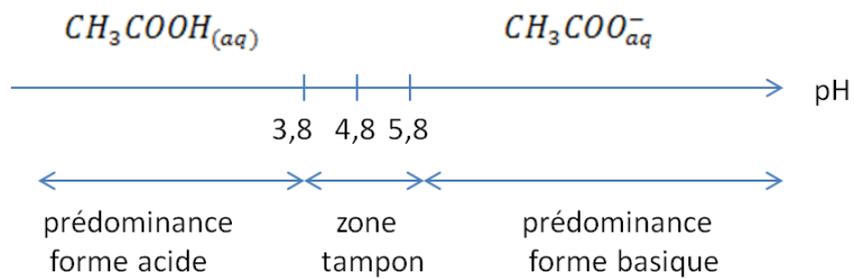
VI Diagramme de prédominance

La formule d'Henderson permet de mettre en évidence la prédominance de la forme acide ou basique selon le domaine de pH. Ainsi dans le cas du couple acide éthanoïque –ion éthanoate de pK_A égal à 4,8, nous pouvons établir :

A $pH = pK_A - 1 = 3,8$ la forme basique a une concentration égale au dixième de la forme acide et à $pH = pK_A + 1 = 4,8$ la forme acide a une concentration égale au dixième de la forme basique.

Autrement dit, dans une zone de pH, qualifiée de zone tampon, comprise entre $pK_A - 1$ et $pK_A + 1$ les formes acides et basiques ont des concentrations comparables. En dehors de cette zone, une forme domine sur l'autre.

On résume cela par un diagramme de prédominance :



Un mélange d'une solution d'un acide et d'une solution formée d'un sel de sa base conjuguée dans des mêmes concentrations constitue une solution **tampon**. L'avantage d'une telle solution est d'avoir un pH égal au pK_A du couple acide-base, qui est peu sensible à l'ajout d'un composé acide ou basique en faible quantité.

Le sang est ainsi une solution tampon de pH autour de 7,3. Le milieu aquatique de poissons d'eau de mer vivant dans une eau légèrement basique (pH entre 8 et 8,5) doit être tamponné dans un aquarium.

VII Prédiction des valeurs de pH à partir de la formule d'Henderson

1) Cas des acides forts

L'expérience montre que certains acides introduits dans un solvant constitué d'eau pure, ont un pH correspondant à leur molarité. C'est le cas de la plupart des acides minéraux, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique.

Ainsi, une introduction sous forme gazeuse de chlorure d'hydrogène de concentration molaire avant réaction $c_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ conduit à un pH de 1 et donc une concentration en ions oxonium :

$$[H_3O_{(aq)}^+]^{\text{équilibre}} = 10^{-1} = c_0$$

Nous avons alors pour les acides forts la formule :

$$10^{-pH} = c_0$$

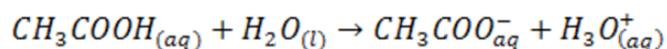
Qui équivaut à :

$$pH = -\log c_0$$

2) Cas des acides faibles

Pour les acides faibles, la détermination du pH à l'équilibre pour une molarité c_0 va pouvoir se calculer grâce à la formule d'Henderson.

Faisons en effet un tableau d'avancement de la réaction, pour un litre de solution :



Etat initial	0	c_0		0	$\approx 0 (10^{-7})$
Etat en cours	x	$c_0 - x$		x	x
Etat final (équilibre)	x_{eq}	$c_0 - x_{eq}$		x_{eq}	x_{eq}

Si l'expérience conduit à un pH acide par exemple inférieur à 7 de deux unités, les ions oxonium peuvent être considérés comme inexistant dans l'état initial.

La formule d'Henderson conduit alors à :

$$\frac{x_{eq}^2}{c_0 - x_{eq}} = K_A$$

Soit :

$$x_{eq}^2 + K_A x_{eq} - c_0 K_A = 0$$

Le discriminant de cette équation du second degré est :

$$\Delta = K_A^2 + 4 c_0 K_A$$

La solution est la valeur positive :

$$x_{eq} = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 c_0 K_A}}{2}$$

Ainsi :

$$pH = -\log x_{eq} = -\log \left(\frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 c_0 K_A}}{2} \right)$$

Une formule approchée plus pratique peut cependant en être dérivée dans le cas souvent rencontré où K_A est très petit devant c_0 . On peut prendre ce critère, tout dépend de la précision souhaitée :

$$\frac{K_A}{c_0} < 10^{-3}$$

Cette condition est vérifiée pour l'acide éthanoïque avec une molarité unité.

Dans ce cas on peut négliger le terme K_A^2 devant $4 c_0 K_A$. Cela donne dans un premier temps :

$$pH = -\log\left(\frac{-K_A + \sqrt{4 c_0 K_A}}{2}\right) = -\log\left(\frac{-K_A + 2\sqrt{K_A} \sqrt{c_0}}{2}\right)$$

On peut ensuite négliger $-K_A = \sqrt{K_A} \sqrt{K_A}$ devant $2\sqrt{K_A} \sqrt{c_0}$ ce qui conduit à la formule finale :

$$pH = -\log(\sqrt{c_0 K_A}) = \frac{1}{2} (-\log(c_0) - \log(K_A))$$

Soit :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log(c_0))$$

3) Résolution générale

Les formules précédentes sont les formules généralement utilisées dans la pratique. On peut cependant établir des formules un peu plus générales, pour un couple acido-basique (AH, A^-) de molarité c_0 associé à un monoacide :

Adoptons pour cela les notations :

$$h = [H_3O_{(aq)}^+]^{équilibre}$$

$$oh = [HO_{(aq)}^-]^{équilibre}$$

$$a = [AH_{(aq)}]^{équilibre}$$

$$b = [A_{(aq)}^-]^{équilibre}$$

Nous avons alors en premier deux équations :

- La conservation de l'espèce du couple :

$$a + b = c_0$$

- La formule d'Henderson :

$$\frac{b}{a} h = K_A$$

De la première relation on tire :

$$b = c_0 - a$$

Et on la reporte dans la seconde :

$$(c_0 - a) h = a K_A$$

Soit :

$$a = \frac{c_0 h}{K_A + h}$$

Puis :

$$b = \frac{c_0 K_A}{K_A + h}$$

Ces deux relations permettent de déterminer dans le cas général, les concentrations en forme acide et en forme basique du couple à l'équilibre connaissant le pH de la solution (par mesure par exemple).

Le taux de dissociation s'en déduit :

$$\alpha = \frac{b}{c_0} = \frac{K_A}{K_A + h}$$

Ajoutons alors deux autres relations :

- Le produit ionique de l'eau :

$$h \text{ oh} = K_e \approx 10^{-14} (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

- La conservation de la charge (ou électroneutralité de la solution) :

$$\text{oh} + b = h$$

On déduit alors des relations précédentes :

$$\frac{K_e}{h} + \frac{c_0 K_A}{K_A + h} = h$$

Soit après mise au même dénominateur et produit en croix :

$$K_e (K_A + h) + c_0 K_A h = h^2(K_A + h)$$

Finalement :

$$h^3 + K_A h^2 - (c_0 K_A + K_e) h - K_e K_A = 0$$

C'est une équation du troisième degré en h . Voilà pourquoi on lui préfère des formules approchées.

VIII Solutions basiques

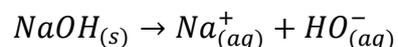
Nous avons vu l'étude de solutions résultant de la dissolution d'un composé acide dans de l'eau pure. Etudions maintenant les solutions obtenues par dissolution d'un composé basique.

Nous allons voir que le problème est totalement symétrique du précédent.

1) Cas d'une base forte

Prenons l'exemple de l'hydroxyde de sodium qui se présente sous forme d'un solide de couleur blanche aux températures ambiantes.

La dissolution d'une quantité correspondant à une molarité $c_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ provoque une réaction conduisant à la formation d'un ion sodium hydraté et de l'ion hydroxide.



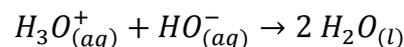
Une mesure au pHmètre montre que le pH est de 13, ce qui conduit à :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{équilibre} = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$
$$[HO^-_{(aq)}]^{équilibre} = \frac{K_e}{[H_3O^+_{(aq)}]^{équilibre}} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

On en déduit que la réaction est totale.

Si de plus, on mélange deux volumes identiques d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution d'hydroxyde de sodium de même molarité $c_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, on observe un pH de 7.

Cela prouve que la réaction entre les ions oxonium de la solution acide et les ions hydroxyde de la solution basique est totale :



L'hydroxyde de sodium est donc une base forte. Il réagit par l'intermédiaire de l'ion hydroxyde totalement les ions oxonium lorsqu'ils sont présents en captant un proton.

Le pH d'une solution de base forte de molarité c_0 se prévoit donc aisément :

$$[HO^-_{(aq)}]^{équilibre} = c_0$$
$$[H_3O^+_{(aq)}]^{équilibre} = \frac{K_e}{c_0}$$
$$-\log([H_3O^+_{(aq)}]^{équilibre}) = -\log\left(\frac{K_e}{c_0}\right)$$
$$pH = -\log(K_e) + \log(c_0)$$

Soit finalement :

$pH = pK_e + \log(c_0)$

Or nous avons :

$$pOH = pK_e - pH$$

donc :

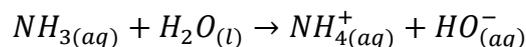
$pOH = -\log(c_0)$

Ce qui est l'analogie de la formule pour un acide fort.

2) Cas d'une base faible

L'exemple type est une solution d'ammoniac. L'ammoniac gazeux est dissous dans de l'eau pure de telle sorte à former une solution de molarité c_0 .

La réaction qui se produit est :



La mesure du pH montre alors que la réaction est très partielle avec un taux de dissociation de l'ordre de 1% comme dans le cas de l'acide éthanoïque.

La base ammoniac du couple (NH_4^+ ; NH_3) est donc une base faible.

La formule Henderson se vérifie alors également expérimentalement mais avec le pOH au lieu du pH :

$$pOH = pK_B + \log \left(\frac{[NH_{4(aq)}^+]^{equilibre}}{[NH_{3(aq)}]^{equilibre}} \right)$$

Elle conduit à une constante d'équilibre dite de basicité :

$$K_B = 10^{-pK_B} = \frac{[NH_{4(aq)}^+]^{equilibre} [HO_{(aq)}^-]^{equilibre}}{[NH_{3(aq)}]^{equilibre}}$$

Nous en déduisons le pH :

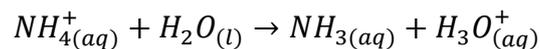
$$pH = pK_e - pOH = pK_e - pK_B - \log\left(\frac{[NH_4^+]^{equilibre}}{[NH_3(aq)]^{equilibre}}\right)$$

Soit en posant :

$$pK_A = pK_e - pK_B$$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[NH_3(aq)]^{equilibre}}{[NH_4^+]^{equilibre}}\right)$$

Nous retrouvons la formule d'Henderson associée à la réaction de la forme acide sur l'eau :



De constante d'équilibre :

$$K_A = 10^{-pK_A} = \frac{[NH_3(aq)]^{equilibre} [H_3O^+]^{equilibre}}{[NH_4^+]^{equilibre}}$$

Nous avons donc :

$$K_A K_B = K_e$$

Les mêmes formules s'établissent alors :

Si K_B est petit devant c_0 , pour fixer les idées :

$$\frac{K_B}{c_0} < 10^{-3}$$

On a approximativement :

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log(c_0))$$

Sinon, il faut reprendre la logique du tableau d'avancement et résoudre l'équation du second degré en $x_{eq} = [HO_{(aq)}^-]^{equilibre}$

$$x_{eq}^2 + K_B x_{eq} - c_0 K_B = 0$$

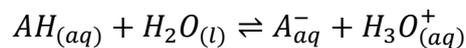
Le pH se déduit alors par complément à pK_e :

$$pH = pK_e - pOH$$

IX Force comparée des acides et des bases

Rappelons les formules établies par Henderson pour un couple acide-base quelconque (AH, A^-).

La réaction réaction de l'acide sur le solvant se résume par l'équation

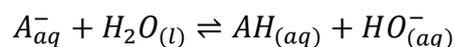


Avec les formules équivalentes caractérisant l'état d'équilibre :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A_{aq}^-]^{equilibre}}{[AH_{(aq)}]^{equilibre}} \right)$$

$$\frac{[A_{aq}^-]^{equilibre} [H_3O_{(aq)}^+]^{equilibre}}{[AH_{(aq)}]^{equilibre}} = K_A$$

La réaction réaction de la base sur le solvant se résume par l'équation



Avec les formules équivalentes caractérisant l'état d'équilibre :

$$pOH = pK_B + \log \left(\frac{[AH_{(aq)}]^{equilibre}}{[A_{aq}^-]^{equilibre}} \right)$$

$$\frac{[AH_{(aq)}]^{equilibre} [HO_{(aq)}^-]^{equilibre}}{[A_{aq}^-]^{equilibre}} = K_B$$

Et les relations entre constante d'acidité et constante de basicité :

$$K_A K_B = K_e \approx 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

$$pK_A + pK_B = pK_e \approx 14$$

Or l'acide est d'autant plus fort qu'il réagit avec le solvant en libérant des ions oxonium et donc que le pH est faible. Les formules obtenues pour le pH montrent que celui-ci est d'autant plus faible que pK_A est faible et donc K_A grand.

Nous retiendrons :

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_A est grande et donc son pK_A est faible.

De même :

Une base est d'autant plus forte que sa constante de basicité K_B est grande et donc son pK_B est faible.

Pour un couple acide base (AH, A^-), les formules ci-dessus montrent que :

Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est faible et vice-versa.

Un très bon exemple pour illustrer ce fait est le couple (CH_3COOH ; CH_3COO^-) de pK_A égal à 4,8 et donc de pK_B égal à 9,2 ($14 - 4,8$). Nous avons pour ce couple :

$$K_A = 10^{-4,8} \ll 1$$

$$K_B = 10^{-9,2} \ll 1$$

K_A est donc très petit devant 1 ce qui est la caractéristique des acides faibles, mais K_B l'est aussi. L'acide éthanoïque est donc un acide faible mais sa base conjuguée, l'ion éthanoate est également une base faible (on pourrait même dire très faible au vu de sa constante de basicité)

La même chose se produit avec le couple (NH_4^+ ; NH_3) de pK_A égal à 9,2 et donc de pK_B égal à 4,8 ($14 - 9,2$). Nous avons pour ce couple :

$$K_A = 10^{-9,2} \ll 1$$

$$K_B = 10^{-4,8} \ll 1$$

Autrement dit, les couples acido-basique dans lesquels l'acide ou la base est faible ont pour caractéristique d'avoir leur entité conjuguée également faible. Ce n'est pas le cas des couples où l'une des entités est forte par exemple le couple (HCl , Cl) dans lequel l'acide est fort et la base conjuguée très faible. Nous avons pour ce dernier :

$$K_A \gg 1, \quad pK_A < 0$$

$$K_B \ll 1, \quad pK_B \gg 0$$

Une façon de prédire les réactions acido-basiques prépondérante est de dire :

Quand des espèces réactives associées à des couples acido-basique sont mises en présence, l'acide du couple le plus fort (de plus petit pK_A donc) réagit sur la base du couple le plus faibles (donc de plus petit pK_A)

X Dosage acido-basique

Le dosage est un procédé expérimental permettant de déterminer la molarité d'une solution acide ou basique.

1) Dosage d'un acide fort par une base forte