I Définir et mesurer le pH

1. Définition du pH

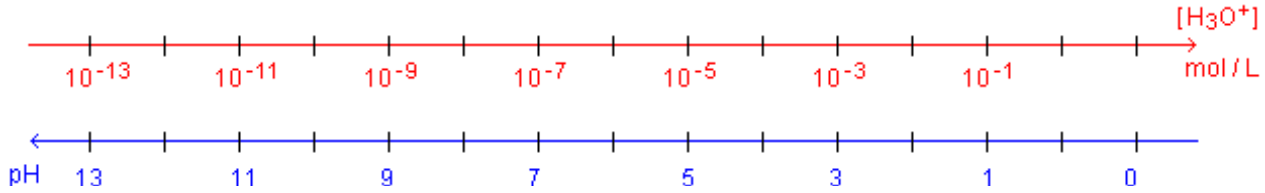
La propriété acide ou basique d'une solution aqueuse dépend de la concentration en ion oxonium H_3O^+.
(H_3O^+ est l'association d'un proton H^+ avec de l'eau H_20)
Plus une solution est acide plus elle contient d'ions oxonium.
La concentration en ions H_3O^+ peut varier de quelques mol.L^{-1} à quelques 10^{-15} mol.L^{-1}, l'étendue des valeurs de la concentration en H_3O^+ est très grande, pour éviter de travailler avec des puissances de 10 ou des chiffres à virgule, on utilise la fonction mathématique logarithme décimal (notée log) qui permet de manipuler une grandeur plus pratique : le pH qui va varier uniquement de 0 à 14.

$pH = -log\ [H_3O^+]$
où $[H_3O^+]$ représente la concentration molaire en ions H_3O^+ exprimée en mol.L^{-1}.

Cette relation est équivalente à $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Remarque : 1- utilisation de la calculatrice
2- fonction log est la fonction réciproque de la puissance de 10 c'est à dire : n = log(10^n)

Conséquence : Plus le pH est petit, plus la concentration en ions H_3O^+ est grande et plus la solution est acide.



2. Mesure du pH

Le *pH* se mesure :
- de manière rapide mais peu précise avec du **papier *pH*** (à une unité de *pH* près)
- au dixième d'unité, voire centième, avec un **pH-mètre étalonné**

Rque : En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude de 0,05 unité de pH, ce qui entraîne une incertitude relative de l'ordre de 10% sur la concentration en ions H_3O^+ de la solution.

Toute concentration en ion H_3O^+ déduite d'une valeur de pH sera exprimée avec, au plus, deux chiffres significatifs.

Exemple : pH=3,22 ± 0,05 donne $10^{-3,17} mol.L^{-1} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-3,27} mol.L^{-1}$
$5,4.10^{-4} mol.L^{-1} \leq [H_3O^+] \leq 6,7.10^{-4} mol.L^{-1}$ $\qquad [H_3O^+] = (6,1 \pm 0,7).10^{-4} mol.L^{-1}$

II Les acides et les bases au sens de Brønsted

Les réactions acido-basiques sont des réactions impliquant des transferts de protons H^+.

1. Définitions

Un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+.
Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+.
exemples : $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$; $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

2. Couple acide/base

Ex : CH_3COOH peut céder un proton et se transformer en CH_3COO^-.
CH_3COO^- peut capter un proton et se transformer en CH_3COOH.

On associe ces deux espèces pour former le couple acide/base $CH_3COOH_{(aq)}$/ $CH_3COO^-_{(aq)}$.

Ainsi lorsqu'un acide donne son proton il se transforme en une base.
De même lorsqu'une base accepte un proton elle devient une espèce acide.

Conclusion :
Un couple acido-basique noté AH / A^- est constitué d'un acide AH et d'une base A^- liés par l'équation : AH ⇆ H^+ + A^-

L'acide AH et sa base A^- sont dits « conjugués »
Plus généralement: acide ⇌ base conjuguée + H^+

ex : NH_4^+/NH_3 $NH_4^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H^+$
HCO_3^-/CO_3^{2-} $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$

3. Les ampholytes ou amphotères

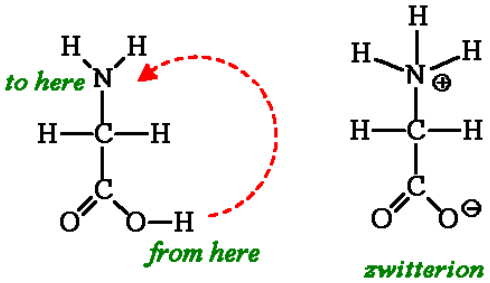
Certaines espèces chimiques jouent le rôle à la fois de base et d'acide, ceux sont des ampholytes.
Le plus important : l'eau
H_2O est l'acide conjuguée de l'ion hydroxyde OH^-. $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$
D'où le couple acide/base : $H_2O/OH^-_{(aq)}$.
H_2O est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+. $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
D'où le couple acide/base : H_3O^+/H_2O.

L'eau est la forme basique du couple H_3O^+/H_2O et la forme acide du couple $H_2O/OH^-_{(aq)}$

Autre ampholyte : l'ammoniac : NH_3 ; écrire les 2 couples

Cas particiliers : Les acides α-aminés

Transfert intramoléculaire de proton du groupe carboxyle vers le groupe amine.
Ils existent essentiellement sous forme d'amphions ou zwitterions. Un amphion est un ampholyte.



4. Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique met en jeu un transfert de proton(s) de l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- vers la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_2H + A_1^-$.
La réaction peut se produire dans les deux sens (c'est un équilibre).

Exemple :
On fait réagir de l'acide méthanoïque CH_3-COOH avec de l'ammoniac NH_3.
a. Ecrire les deux demi-équations protoniques ainsi que l'équation bilan de la réaction.
b. Ecrire les deux couples mis en jeux lors de cette réaction.

III. Acide fort et base forte

Un acide AH est fort si sa réaction avec l'eau est totale.

$$AH_{(aq)} + H_2O \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+$$

exemple : l'acide nitrique $HNO_{3(l)}$, le chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ sont des acides forts

Une base A^- est forte si sa réaction avec l'eau est totale.

$$A^-_{(aq)} + H_2O \rightarrow AH_{(aq)} + OH^-$$

exemple : l'hydroxyde de sodium $NaOH_{(s)}$ est une base forte.

> **IMPORTANT :**
> Nous distinguerons dorénavant :
> **l'avancement maximal x_{max}** correspondant à une réaction totale il correspond à l'avancement le plus grand que l'on puisse atteindre et au moins un des réactifs à disparu.
> ET
> **l'avancement final x_{final}** qui correspond à l'avancement lorsque la réaction est terminée (fin de réaction). Il ne correspond pas toujours à un avancement maximal , et les réactifs ne sont alors pas complètement consommés.

Soit une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration molaire en soluté apporté C et de volume V.

	$HCl_{(g)}$ +	$H_2O_{(l)}$ →	H_3O^+ +	$Cl^-_{(aq)}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	CV	excès	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	CV-x	excès	x	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0	excès	$x_f=x_{max}=CV$	CV

A noter :

- **L'avancement final est égal à l'avancement maximal car l'acide fort réagit intégralement : $x_{final} = x_{max}$**
- **Ceci implique que C = $[H_30^+]$**

$$pH = -\log\left[H_3O^+\right] = -\log\frac{CV}{V} = -\log C$$ **(valable pour les acides forts uniquement !)**

IV. Acide faible et base faible

Les acides qui ne réagissent pas totalement avec l'eau sont dits FAIBLES

Leur réaction sur l'eau conduit à un équilibre :

$$AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$$

1. État d'équilibre d'un système chimique

Mise en solution de l'acide éthanoïque

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$$

- Si on ajoute deux gouttes d'acide éthanoïque pur à une solution aqueuse d'acide éthanoïque, son pH diminue.
  Cela signifie que $\left[H_3O^+\right]$ augmente donc le système a évolué dans le sens direct de l'équation.

- Si on ajoute un peu d'éthanoate de sodium solide à une solution aqueuse d'acide éthanoïque, son pH augmente.
  Cela signifie que $[H_3O^+]$ diminue donc le système a évolué dans le sens indirect de l'équation.

La réaction mise en jeu peut s'effectuer dans les deux sens. On remplace la flèche par une double flèche.

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$$

Etude quantitative

La valeur de l'avancement final d'une réaction, noté x_f, s'obtient toujours de façon expérimentale (par une mesure de pH par exemple).

Une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté $C=1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et de volume V=100,0 mL.
La mesure du pH de cette solution donne pH=3,4.

	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$CH_3COO^-_{(aq)}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	CV	excès	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	CV-x	excès	x	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	CV-x_f	excès	x_f	x_f
Quantité de matière dans l'état final si réaction totale	CV-x_{max}	excès	x_{max}	x_{max}

Le calcul avec la disparition totale de l'acide faible, permet de déterminer x_{max} = CV=$1{,}00.10^{-3}$ mol.

l'avancement final (de fin de réaction) est donné par

$$x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]V = V \times 10^{-pH} = 4{,}0.10^{-5}\,mol$$

On constate que $\mathbf{x_f < x_{max}}$.
La dissolution dans l'eau de l'acide éthanoïque **n'est pas totale**. On dit qu'elle est limitée.
Les réactifs et les produits coexistent à l'état final.

<u>Conclusion :</u>
Si une réaction chimique est totale alors $\mathbf{x_f = x_{max}}$
Une réaction chimique n'est pas toujours totale : elle peut être limitée. Aucun des réactifs n'a totalement disparu et l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal. $\mathbf{x_f < x_{max}}$

2. <u>Constante d'acidité</u>

On définit une constante d'acidité pour les acides qui ne réagissent pas totalement avec l'eau (réaction équilibrée), c'est à dire pour les acides FAIBLES

Leur réaction sur l'eau conduit à l'équilibre :

$$AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$$

On associe alors à cette équilibre une grandeur sans dimension nommée « constante d'acidité du couple AH / A⁻ » définie par la relation :

$$K_A = \frac{[A^-]\times[H_3O^+]}{[AH]\times[H_2O]} \Leftrightarrow \boxed{K_A = \frac{[A^-]_{eq}\times[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}}$$

$[Concentration]$ en $mol{\cdot}L^{-1}$
K_A sans dimension

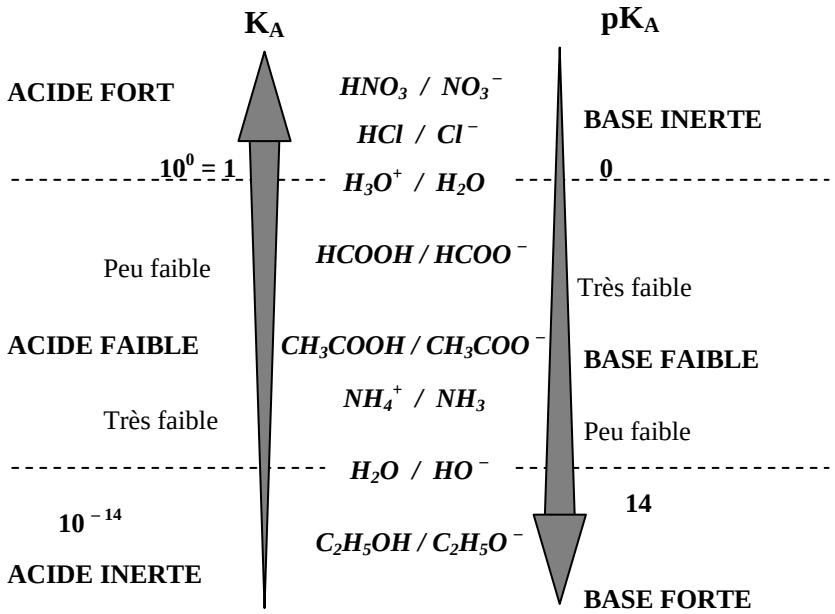
Par convention, la concentration du solvant (ici l'eau) vaut 1 $mol{\cdot}L^{-1}$

A noter :

- La constante d'acidité d'un couple acido-basique définit l'état d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.
- La valeur de cette constante d'acidité est représentative de la force de l'acide (faible).
- A chaque $\boldsymbol{K_A}$ on associe une grandeur logarithmique, notée $\boldsymbol{pK_A}$, telle que :

$$\boxed{pK_A = -\log K_A}$$

pK_A sans dimension
K_A sans dimension



Pour une même concentration en soluté apporté,

- un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton donc que son K_A est grand donc que son pK_A est petit
- une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton donc que son K_A est petit donc que son pK_A est grand

V. Domaine de prédominance

Pour tout couple AH / A^- on a :

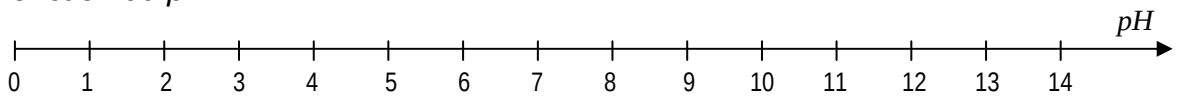
$$K_A = \frac{[A^-]\times[H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{et} \quad pK_A = -\log K_A$$

Questions :

Montrer que l'on peut alors écrire $pH = pK_A + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$

aide : log (a x b) = log (a) + log (b)

a. Quelle relation a-t-on entre $[A^-]$ et $[AH]$ si le *pH* de la solution est égal au pK_A de l'acide ?
b. Quelle inégalité existe-t-il entre le *pH* et le pK_A si $[A^-]>[AH]$?
c. Même question si $[A^-]<[AH]$.
d. On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque (pK_A = 4,8). Indiquer sur le schéma ci-dessous qui, de la forme acide ou de la forme basique, prédomine en solution en fonction du *pH*.



Correction :

$$-\log K_A = -\log \frac{[A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

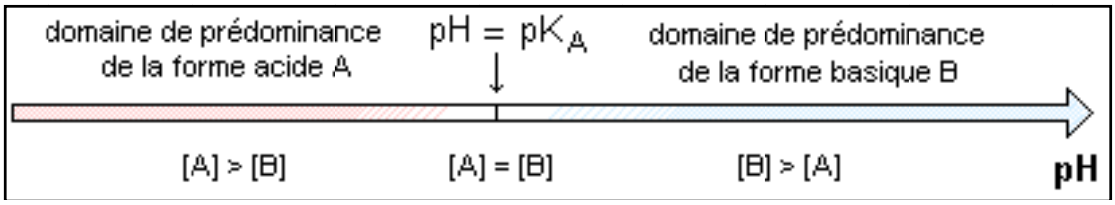
$$pK_A = -\log \frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}} - \log[H_3O^+]_{éq}$$

Pour le couple $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$, la relation caractéristique s'écrit : $\boxed{pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}}$.

Suivant la valeur du pH de la solution, on peut savoir laquelle des deux espèces prédomine :

- Si pH=pK$_A$, $[AH] = [A^-]$. L'acide et la base conjuguée ont la même concentration.
- Si pH>pK$_A$, $[AH] < [A^-]$. C'est le domaine de prédominance de la base A$^-$.
- Si pH<pK$_A$, $[AH] > [A^-]$. C'est le domaine de prédominance de l'acide AH.

Diagramme de prédominance :



Cas particulier : diagramme de prédominance de la glycine doc 14 page 334
Dans le cas d'un acide aminé, le diagramme de prédominance comporte 3 domaines.

VI. Autoprotolyse de l'eau

1. produit ionique de l'eau

L'eau est une espèce amphotère. On la retrouve donc dans deux couples acide / base :

H_2O / HO^- et H_3O^+ / **H_2O**

Ainsi l'eau, espèce acide, peut réagir sur l'eau, espèce basique, selon l'équation :

H_2O + **H_2O** ⇆ H_3O^+ + HO^-

Cette réaction est appelée : **autoprotolyse de l'eau**
C'est un équilibre, très limitée dans le sens direct.
On peut donc définir le K_A de l'eau avec cette équation bilan :

$$K_A = \frac{[HO^-]\times[H_3O^+]}{[H_2O]\times[H_2O]} = [HO^-]\times[H_3O^+]$$

Par convention, la concentration du solvant (ici l'eau) vaut 1 mol·L^{-1}

Cette constante s'appelle « **le produit ionique** » de l'eau et est noté K_e :

$$\boxed{K_e = [HO^-]\times[H_3O^+] = 10^{-14}}$$ à 25°C

Le produit ionique de l'eau est la constante d'acidité du couple $H_2O/OH^-_{(aq)}$.

Les concentrations sont exprimées en mol/L.

Le produit ionique de l'eau n'a pas d'unité et ne dépend que de la température.
Il est indépendant des espèces dissoutes dans l'eau.

À 25 °C, $\boxed{K_e = 1{,}0.10^{-14{,}0}}$**.**
On définit $pK_e = -\log K_e$ **d'où** $K_e = 10^{-pK_e}$ **à 25 °C,** $pK_e = 14{,}0$

2. <u>pH et concentration en ions hydroxyde</u>

Par définition, $\begin{cases} pH = -\log\left[H_3O^+\right] \\ K_e = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] \end{cases}$

$$pH = -\log\frac{K_e}{\left[OH^-\right]} = -\log K_e + \log\left[OH^-\right] = pK_e + \log\left[OH^-\right]$$

$$\left[OH^-\right] = 10^{pH - pK_e}$$

3. <u>Échelle de pH</u>

- Dans une solution neutre, $\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right]$ d'où $K_e = \left[H_3O^+\right]^2$.

  $\boxed{pH = \frac{1}{2}pK_e}$ à 25 °C, pH=7,0

- Dans une solution acide, $\left[H_3O^+\right] > \left[OH^-\right]$ d'où $\left[H_3O^+\right]^2 > K_e$.

  $\boxed{pH < \frac{1}{2}pK_e}$ à 25 °C, pH<7,0

- Dans une solution basique, $\left[OH^-\right] > \left[H_3O^+\right]$ d'où $\left[H_3O^+\right]^2 < K_e$.

  $\boxed{pH > \frac{1}{2}pK_e}$ à 25 °C, pH>7,0

<u>Quelques milieux usuels à 25 °C:</u>
pH=2 suc gastrique
pH=3,5 jus d'orange
pH=4,5 bière
pH=6 urine
pH=6,5 lait
pH=7,4 sang
pH=8 eau de mer
pH=10 savon
pH=13 eau de javel

VII. <u>Les solutions tampon</u>

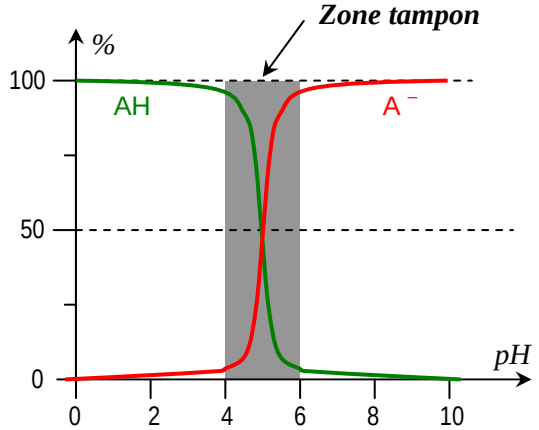
Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu par ajout d'une petite quantité d'acide ou de base ou par dilution.

La présence simultanée de l'espèce AH et de l'espèce A^- en solution aqueuse empêche le *pH* de trop varier lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte, ou encore lors d'une dilution.

En d'autres termes, si le *pH* d'une solution est tel que l'espèce AH et l'espèce A^- ont des concentrations assez proches l'une par rapport à l'autre, on a une solution tampon.

$$pH = pK_A + \log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

pH = pK_A = cte si $\log\frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}} = 0$ donc si $[AH] = [A^-]$



⇧ *Figure 5 : diagramme de prédominance*

Exemple :

On considère un couple AH / A^- dont le pK_A vaut 5,0.
Si le pH de la solution aqueuse contenant ces espèces est compris entre 4,0 (pK_A – 1) et 6,0 (pK_A + 1), alors la solution est tampon.

Si le pH de la solution est supérieure à 6,0 ou inférieure à 4,0, une des deux espèces est devenue négligeable par rapport à l'autre et la solution n'est plus tampon.

Questions :

a. Montrer mathématiquement que si dans cet exemple le pH de la solution est de 2 alors une des deux espèces a une concentration négligeable devant l'autre.

b. Cette solution est-elle tampon à pH = 2 ?

rôle en milieu biologique voir exercice 33 page 346

V.1 Réaction entre un acide fort et une base forte

On mélange une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (acide fort) avec une solution aqueuse de soude (base forte). On observe la réaction suivante :

$$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \rightarrow H_2O + Cl^- + Na^+ + H_2O$$

En supprimant les ions spectateurs, on aura alors :

$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$$

Réaction inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, elle est très avancée.

Comme tous les acides forts en solution aqueuse sont sous la forme $H_3O^+ + A^-$ et que toutes les bases fortes en solution aqueuse sont sous la forme $B^+ + HO^-$, la réaction d'un acide fort sur une base forte s'écrira toujours :

$$\mathbf{H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O}$$

A noter :

Plus l'avancement de cette réaction est grand, plus l'énergie produite (chaleur) est grande. Cette réaction produit 56 *kJ* par mole d'avancement à 25°C. **Une telle réaction est donc très exothermique ce qui peut engendrer lors du mélange des projections brûlantes et corrosives.**