

1 Transformations acido-basiques en solution aqueuse (Rappel).

1.1 Solution aqueuse.

- La solution aqueuse est un mélange liquide homogène, obtenue par dissolution d'une ou plusieurs espèces chimiques dans l'eau.
- L'eau est appelée **solvant** et l'espèce chimique dissoute est appelée **soluté**. Le soluté peut être solide, liquide ou gaz.

Remarque

Dans une solution aqueuse, les molécules d'eau sont en excès, et le proton $H^+_{(aq)}$ peut être remplacé par l'ion oxonium $H_3O^+_{(aq)}$.

1.2 Acides et bases selon Brönsted.

- L'**Acide** est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **perdre** un proton H^+ lors d'une transformation chimique.
- La **Base** est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **capter** un proton H^+ lors d'une transformation chimique.

Remarque

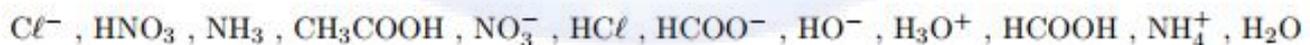
Un ampholyte est une espèce chimique qui, selon le couple, peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base. (Ex. H_3O^+/H_2O , H_2O/HO^-)

1.3 Couple Acide/Base.

- Chaque acide AH est accompagné d'une base conjuguée A^- , et chaque base A^- est accompagnée d'un acide conjugué AH.
- L'acide et la base conjuguée forment un **couple Acide/Base** de symbole AH/A^- auquel on associe une demi-équation acido-basique.
 - ★ Si l'acide AH est le réactif, la demi-équation s'écrit : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
 - ★ Si la base A^- est le réactif, la demi-équation s'écrit : $A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$

Application

Déterminer les couples Acide/base pour les espèces chimiques suivantes, puis écrire les demi-équations correspondantes.



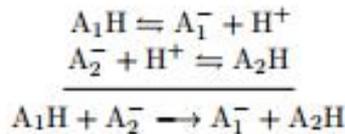
Réponses

- HCl/Cl^- : $HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$
- HNO_3/NO_3^- : $HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$
- HCO_2H/HCO_2^- : $HCO_2H \rightleftharpoons CO_2^- + H^+$
- NH_4^+/NH_3 : $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
- H_2O/HO^- : $HO^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
- H_3O^+/H_2O : $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$

1.4 Transformations Acido-Basiques.

La réaction acido-basique est une réaction chimique au cours de laquelle il y a un transfert de proton H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

On considère les deux couples HA_1/A_1^- et HA_2/A_2^- . Lorsque l'acide A_1H réagit avec la base A_2^- , on obtient l'équation bilan de la réaction suivante :



un acide ne peut céder un proton H^+ que s'il existe une base qui capte ce proton

Exemple : Écrire la réaction chimique entre l'ammoniac NH_3 et l'acide méthanoïque $HCOOH$.

Les couples mis en jeu : NH_4^+/NH_3 et $HCOOH/HCOO^-$.

L'équation bilan : $NH_3 + HCOOH \longrightarrow NH_4^+ + HCOO^-$

2 pH d'une solution aqueuse.

2.1 Définition.

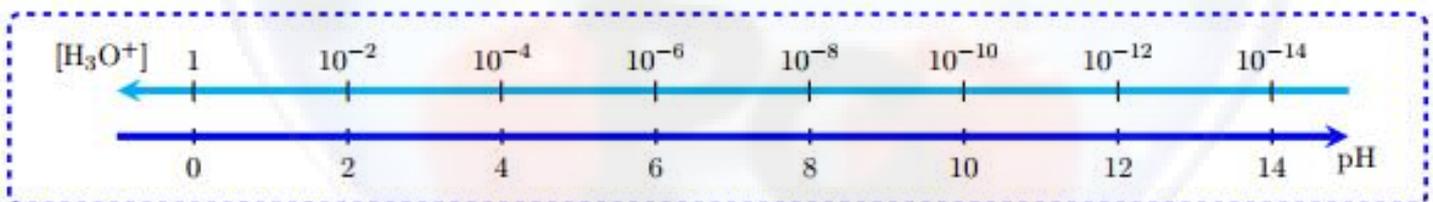
- Pour une solution aqueuse diluée ($[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), on exprime le pH de la solution par la relation :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- Puisque le pH est sans unité, on prend, dans le calcul, la valeur de $[H_3O^+]$ sans unité.

Remarques

- ★ La mesure de pH permet de calculer la concentration des ions oxonium par la relation : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$
- ★ le pH et $[H_3O^+]$ évoluent dans deux sens opposés.
- ★ Pratiquement, la valeur du pH varie entre 0 et 14. (à 25 °C)



Application

1. Calculer la valeur de pH des solutions suivantes :
 $[H_3O^+]_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[H_3O^+]_2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.L}^{-1}$ $[H_3O^+]_3 = 0,080 \text{ mol.m}^{-3}$
2. Calculer la concentration des ions H_3O^+ dans les solutions suivantes : $pH_1 = 5,02$, $pH_2 = 8,3$

Réponses

1. On exploite la relation : $pH = -\log[H_3O^+]$ (il faut convertir les concentrations en mol.L^{-1}).
 $pH_1 = -\log[H_3O^+]_1 = -\log(1,2 \cdot 10^{-3}) = 2,9$ $pH_2 = -\log[H_3O^+]_2 = 8$ $pH_3 = -\log[H_3O^+]_3 = 4,1$
2. On exploite la relation : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$
 $[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-5,02} = 9,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-8,3} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2 Méthodes de mesure du pH d'une solution aqueuse.

★ Indicateurs colorés

- Dans les milieux acido-basiques, on utilise des indicateurs colorés qui, selon la valeur du pH de la solution, prennent une couleur donnée.

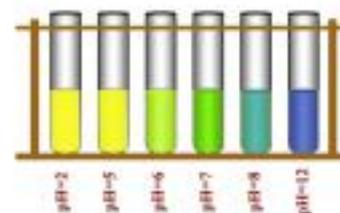


FIGURE III.1 - BBT

★ papier pH

- Le papier pH est une bande de papier imbibée d'un indicateur universel. L'indicateur universel est constitué d'un mélange d'indicateurs colorés dont les teintes varient graduellement en fonction du pH. Le papier pH a donc une teinte (couleur) qui varie en fonction de la valeur du pH.



FIGURE III.2 - papier pH

★ pH-mètre

- Le pH-mètre est un appareil de mesure constitué d'une électrode double reliée à un boîtier électronique indiquant la valeur du pH. Le pH-mètre donne une valeur plus précise que les deux outils cités précédemment. L'utilisation du pH-mètre nécessite un étalonnage avec des solutions dont le pH est connu.



FIGURE III.3 - pH-mètre

Remarque

Au laboratoire, le pH-mètre utilisé a une incertitude absolue $\Delta\text{pH} = 0,05$. Si la mesure a donné la valeur $\text{pH} = 4,21$, l'incertitude relative sur la valeur de la concentration des ions oxonium H_3O^+ sera :

On a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,21} = 6,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\Delta\text{pH} = 0,05$

Donc : $4,21 - 0,05 < \text{pH} < 4,21 + 0,05$ c'est-à-dire $4,16 < \text{pH} < 4,26 \Rightarrow 10^{-4,26} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-4,16}$ c'est-à-dire : $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 6,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6,92 \cdot 10^{-5} - 5,5 \cdot 10^{-5}}{2} = 7,10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

On écrit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (6,17 \pm 0,71) \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{L'incertitude relative : } \frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{7,10 \cdot 10^{-6}}{6,17 \cdot 10^{-5}} = 0,115 = 11,5\%$$

\Rightarrow Le pH-mètre ne permet pas une mesure précise de la concentrations des ions H_3O^+ dans une solution.

3 Transformations chimiques totale et limitée.

3.1 Transformation chimique totale. (Activité)

On dissout $n = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée. On obtient une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure par un pH-mètre donne : $\text{pH} = 1,42$.

★ Les couples acide/base : $\text{HCl}_{(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
2. Dresser un tableau d'avancement en utilisant les grandeurs C , V , l'avancement de la réaction x , l'avancement maximal x_{max} et l'avancement final x_f .
3. Calculer l'avancement maximal x_{max} .

3.3 Taux d'avancement final.

Le taux d'avancement τ d'une réaction chimique est le rapport de l'avancement final x_f sur l'avancement maximal x_{\max} :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- si $\tau = 1$ ($x_f = x_{\max}$) , la réaction est **totale**.
- si $\tau < 1$ ($x_f < x_{\max}$) , la réaction est **limitée**.

⇒ Le taux d'avancement τ est exprimé en pourcentage.

Exemple : Dans l'activité précédente, on a obtenu : $x_{\max} = n_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $x_f = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

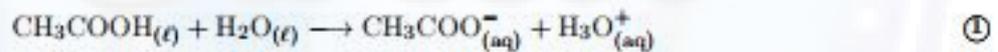
Donc : $\tau = 0,0226 = 2,26\%$ c'est à dire 2,26 % de l'acide éthanóique initial qui s'est dissocié dans l'eau.

3.4 Sens d'évolution d'un système chimique.

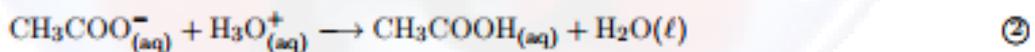
On considère la solution, au milieu, de l'acide éthanóique de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



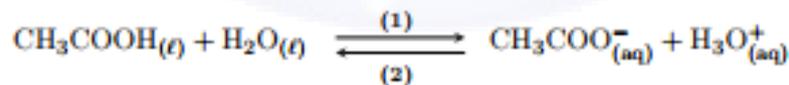
- Lorsqu'on ajoute un peu d'acide éthanóique pur (CH_3COOH) à la solution d'acide éthanóique, le pH **diminue** ce qui indique que la concentration finale des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ **augmente**, c'est à dire que le système évolue dans le sens de formation des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$. (*sens direct*)



- Lorsqu'on ajoute l'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) à la solution d'acide éthanóique, le pH **augmente** ce qui indique que la concentration finale des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ **diminue**, c'est à dire que le système évolue dans le sens de disparition (consommation) des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$. (*sens indirect*)



- On remarque que les produits de l'équation $\textcircled{1}$ sont les réactifs de l'équation $\textcircled{2}$ et inversement.
- Cette transformation peut donc s'effectuer dans les deux sens, on l'exprime par l'écriture suivante :



- En général, à chaque transformation limitée, on associe une réaction se produisant dans les deux sens. On l'exprime par l'équation :



- Lorsqu'une transformation chimique est limitée, l'état final du système est dite en **équilibre chimique**.