

Exemple:

Calculez le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique 0,01 mol/L. Le K_a de HF = $7,2 \times 10^{-4}$.

	HF (aq) + H ₂ O(l)	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺ (aq)	+	F ⁻ (aq)
i	0,01		0		0
r	-x		+x		+x
f	0,01-x		x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0,01-x} = 7,2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7,2 \times 10^{-4}x - 7,2 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = [H_3O^+] = 2,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log[2,34 \times 10^{-3}] = \mathbf{2,63}$$

Exercice: On prépare une solution aqueuse en plaçant 30,0g de CH₃COOH dans suffisamment d'eau pour obtenir 500 mL de solution. Calculez le pH de cette solution. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Réponse: pH = 2,37

Règle du 5%

Calcul du pH de l'exercice précédent:

	CH ₃ COOH(aq) + H ₂ O(l)	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺ (aq)	+	CH ₃ COO ⁻ (aq)
i	1,0		0		0
r	-x		+x		+x
f	1,0-x		x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{1,0-x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Pour résoudre cette équation sans passer par une équation du second degré, on peut négliger la valeur de x devant 1,0 mol/L. On considère que l'acide acétique est un acide faible c'est à dire que la réaction se fait peu et que la concentration initiale de l'acide 1,0 mol/L est relativement grande. L'équation devient:

$$\frac{(x)(x)}{1,0} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = 4,24 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2,37$$

La règle du 5% nous permet d'abréger les calculs en faisant cette approximation.

$$\frac{[H_3O^+]}{[CH_3COOH]_{initiale}} \times 100 \leq 5\%$$

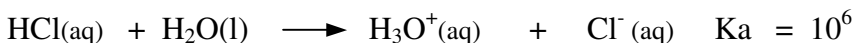
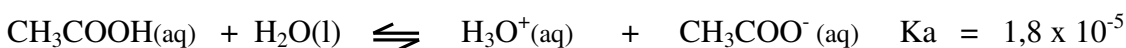
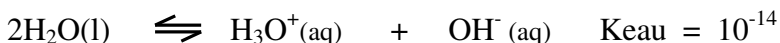
$$\frac{4,24 \times 10^{-3}}{1,0} \times 100 = 0,42\%$$

L'approximation est valable puisque la valeur est inférieure à 5%. Pourquoi une valeur de 5%? Parce que les valeurs des constantes d'équilibre sont habituellement évaluées avec une précision de 5%.

Mélange d'acides fort et faible

Prenons le cas d'une solution contenant du HCl à 0,01 mol/L et de l'acide acétique à 0,1 mol/L.

Nous sommes en présence de 3 réactions produisant des ions $[H_3O^+]$.



La première réaction est négligeable. Quand est-il de la deuxième, la dissociation de l'acide acétique?

Un principe générale en équilibre chimique consiste à traiter la réaction qui possède la plus grande valeur de K_a .

HCl 0,01 mol/L

	HCl (aq)	+	H ₂ O(l)	→	H ₃ O ⁺ (aq)	+	Cl ⁻ (aq)
i	0,01				0		0
r	-0,01				+0,01		+0,01
f	0				0,01		0,01

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [0,01]$$

CH₃COOH 0,10 mol/L en présence de $[\text{H}_3\text{O}^+] = [0,01]$.

	CH ₃ COOH(aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	CH ₃ COO ⁻ (aq)
i	0,10				0,01		0
r	-x				+x		+x
f	0,10-x				x + 0,01		x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x + 0,01)(x)}{0,10} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Pour la règle du 5% on néglige le x au dénominateur.

$$x^2 + 0,01x - 1,8 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = 4,48 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 + 4,48 \times 10^{-5} = \mathbf{0,01 \text{ mol/L}}$$

On constate que la quantité d'ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ provenant de l'acide faible est négligeable par rapport à ce que produit l'acide fort.

Exercice: Calculez la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans une solution de CH₃COOH 0,1 mol/L. Comparez votre réponse à ce qu'a produit l'acide acétique dans le mélange d'acides ($4,48 \times 10^{-5}$). Que concluez-vous?

Réponse: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Pourcentage ou degré de dissociation

Par définition:

$$\% \text{ de dissociation} = \frac{\text{quantité dissocié (mol/L)}}{\text{concentration initiale (mol/L)}} \times 100$$

Le % de dissociation nous permet d'évaluer rapidement les concentrations à l'équilibre et par conséquent le pH. Le désavantage c'est qu'il varie en fonction de la concentration initiale. Voir démonstration dans le volume page 217.

Plusieurs auteurs utilisent la lettre grecque α pour représenter le % de dissociation.

Exercice: Calculez le % de dissociation de l'acide acétique 0,10 mol/L. Utilisez les valeurs de l'exercice précédent.

Réponse: 1,33%

5.6 Bases

Bases fortes

Les bases les plus connues sont les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux (bases d'Arrhenius).

Alcalins

NaOH hydroxyde de sodium
KOH hydroxyde de potassium
LiOH hydroxyde de lithium

Alcalino-terreux

Mg(OH)₂ hydroxyde de magnésium
Ca(OH)₂ hydroxyde de calcium
Ba(OH)₂ hydroxyde de barium

Ces bases contiennent l'ion OH⁻. Lorsqu'on les dissout dans l'eau elles se dissocient totalement pour donner des ions. Ce sont des bases fortes.

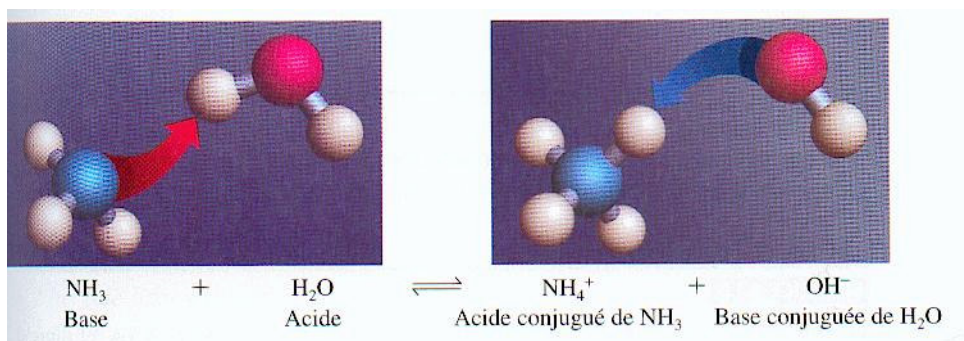


Exercice: Calculez le pH d'une solution aqueuse de Ca(OH)₂ 0,001 mol/L.

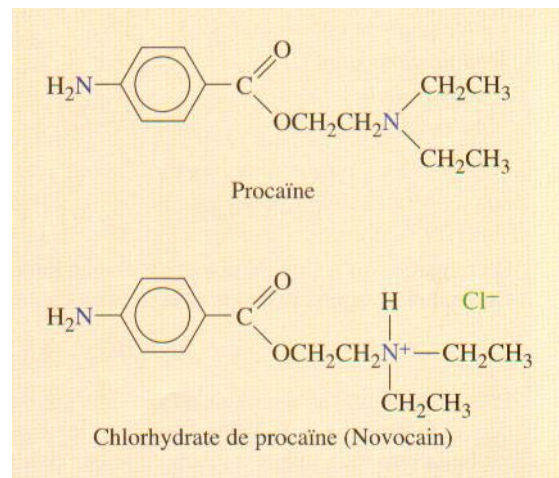
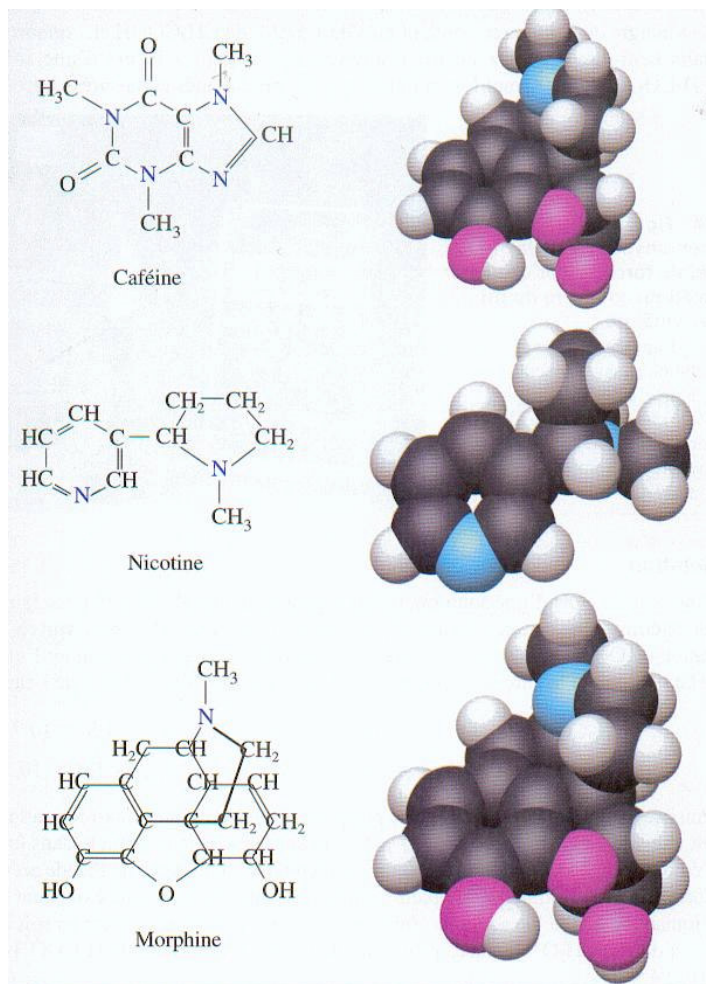
Réponse: 11,3

Bases faibles

L'ammoniac, NH₃, est une base même si elle ne contient pas d'ions OH⁻. La molécule contient par contre un doublet d'électrons libres sur l'atome d'azote. Ces électrons vont attirer un ion H⁺ d'une molécule d'eau produisant ainsi un ion OH⁻.



Les amines sont une classe de composés organiques qui s'apparentent à la molécule d'ammoniac. Tous les amines possèdent des atomes d'azote hybridés sp³ et possèdent dans une des orbitales hybrides un doublet d'électrons libres. Comme pour l'ammoniac, ce doublet attire un H⁺ d'une molécule d'eau produisant ainsi un ion OH⁻.



Quelques amines. Ces composés ne sont pas tellement soluble dans l'eau. Pour augmenter leur solubilité, on forme des sels en les faisant réagir avec un acide.

Exercice: Écrivez les réactions de dissociation des composés suivants dans l'eau.

a) méthylamine CH_3NH_2

b) aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Réponse: données en classe.

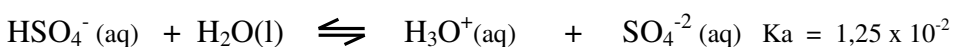
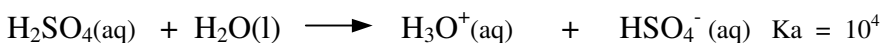
Exercice: Calculez le pH d'une solution de méthylamine 0,1 mol/L ($K_b = 4,38 \times 10^{-4}$)

Réponse: 11,8

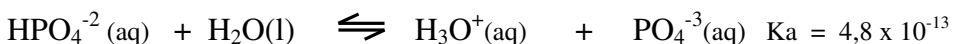
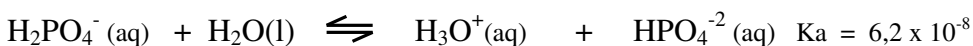
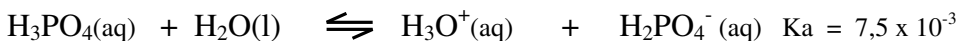
5.7 Polyacides

Les polyacides les plus importants sont l'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acide carbonique, H_2CO_3 et l'acide phosphorique, H_3PO_4 . Ces molécules contiennent plus d'un hydrogène acide. La dissociation de ces acides se fait en plusieurs étapes.

Pour l'acide sulfurique:

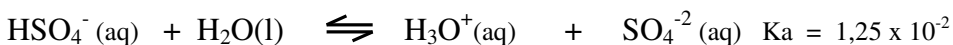
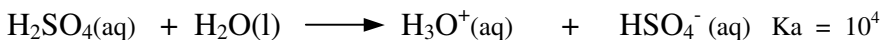


Pour l'acide phosphorique:



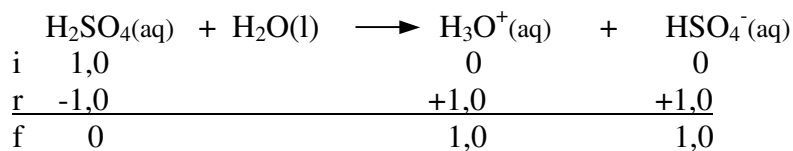
Dans chaque cas on observe que la deuxième dissociation est beaucoup plus petite que la première. Habituellement pour un calcul du pH on ne tient compte que de la première réaction de dissociation.

Exemple: Soit une solution d'acide sulfurique à 1,0 mol/L. Déterminez la concentration de toutes les espèces présentes et déterminez le pH.



Les espèces présentes: H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- ,

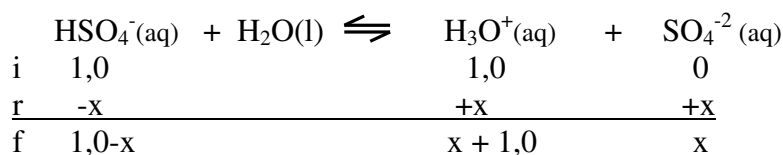
On traite la première réaction (K_a est plus grand)



Bilan:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [1,0]$, $[\text{HSO}_4^-] = [1,0]$, et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$

Les deux premières espèces sont impliquées dans la deuxième réaction de dissociation:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(x + 1,0)(x)}{(1,0 - x)} = 1,2 \times 10^{-2}$$

Pour la règle du 5% on néglige le x au dénominateur et au numérateur.

$$x = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{r\`egle du 5\%: } \frac{1,2 \times 10^{-2}}{1,0} \times 100 = 1,2\%$$

Bilan: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$ (trouvée précédemment)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (x + 1,0) = 1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = (1,0 - x) = 1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol/L}$$

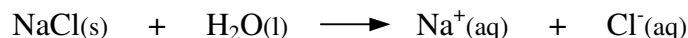
$$\text{pH} = 0$$

5.8 Propriétés acide-base des sels

Les sels sont des composés ioniques qui se dissocient dans l'eau pour donner des ions. Certains de ces ions réagissent à leur tour pour produire des ions H_3O^+ et OH^- . Dans ce chapitre on étudie des sels qui sont très solubles. Dans le prochain, on traitera des sels peu solubles.

Sels produisant des solutions neutres.

Les sels suivants, NaCl, KCl, NaNO₃, KClO₄, CaCl₂, NaBr etc ne modifient pas le pH de l'eau pure. Prenons le NaCl.



Remarquons en premier que la réaction de dissolution est complète. Les ions formés réagissent-ils avec l'eau?

L'ion Na⁺ comme tout les autres qui apparaissent dans les sels ci-haut **ne réagissent pas** avec l'eau. Ils s'entourent de molécules d'eau (s'hydratent).

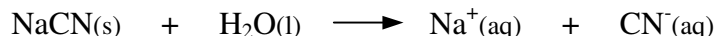
L'ion Cl⁻ est la base conjuguée de HCl. Comme on l'a déjà mentionné (voir le schéma page 7 des notes) à chaque acide fort correspond une base conjuguée très faible. La réaction de l'ion Cl⁻ est négligeable.

Les deux ions ne réagissent pas avec l'eau, le pH sera le pH de l'eau pure 7

Sels produisant des solutions basiques

Les sels suivants, NaCN, NaCH₃CO₂ (CH₃COONa), KF, NaNO₂ etc produisent des solutions basiques.

Prenons le cas de NaCN.



Comme précédemment, la réaction de dissolution est complète. L'ion Na⁺ ne réagit pas avec l'eau. L'ion CN⁻ est la base conjuguée de l'acide faible HCN. En se référant au schéma de la page 7, une telle base est une base faible. L'ion réagira avec l'eau et produira des ions OH⁻, et modifiant ainsi le pH. Dans quelle mesure? Il faut connaître sa constante K_b.

La relation suivante permet de calculer la **constante des espèces conjuguées**. (démonstration dans le volume page 232)



$$K_a K_b = 10^{-14}$$

Exercice: Écrivez la réaction des bases conjuguées avec l'eau, évaluez la constante d'équilibre de chacune de ces réactions.

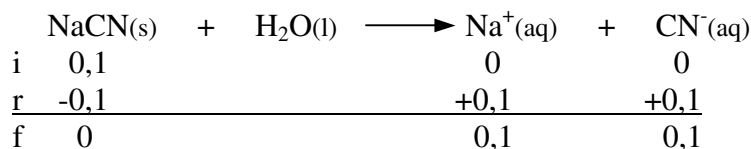
- a) F^-
- b) CH_3COO^-
- c) NO_2^-
- d) ClO^-

Réponses: en classe

Pour CN^- :
$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a(HCN)} = \frac{10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Exemple: Quel est le pH d'une solution aqueuse de NaCN 0,1 mol/L?

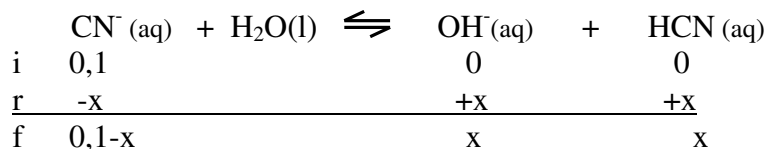
Le NaCN se dissout complètement dans l'eau:



Bilan: Na⁺ 0,1 mol/L, ion qui ne réagit pas avec l'eau.
 CN⁻ 0,1 mol/L, base conjuguée faible, réagit avec l'eau.

Réaction de l'ion CN⁻:

K_b de CN⁻, déterminée précédemment = $1,6 \times 10^{-5}$
 Concentration de CN⁻ = 0,1 mol/L



$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{(x)(x)}{(0,1-x)} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$x = 1,26 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,9$$

$$\text{pH} = 11,1$$

Exercice: Calculez la concentration de toutes les espèces présentes dans une solution de CH_3COONa 0,1 mol/L.

Réponse: $[\text{Na}^+] = 0,1$
 $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 7,42 \times 10^{-6}$
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,35 \times 10^{-9}$

Exercice: Calculez la masse de NaCN que l'on devrait dissoudre pour obtenir 2,0 L de solution aqueuse de $\text{pH} = 10$. (K_a de $\text{HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$)

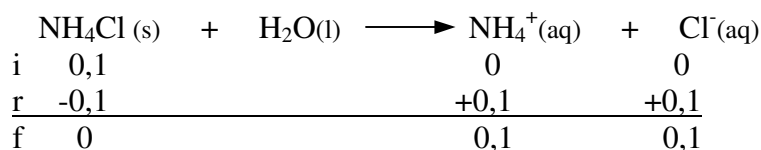
Réponse: 0,071 g

Sels produisant des solutions acides

Le principe est le même que dans le cas précédent, sauf qu'ici, un des ions possède un caractère acide.

Exemple: Quel est le pH d'une solution aqueuse de NH_4Cl 0,1 mol/L.

Le NH_4Cl se dissout complètement dans l'eau:

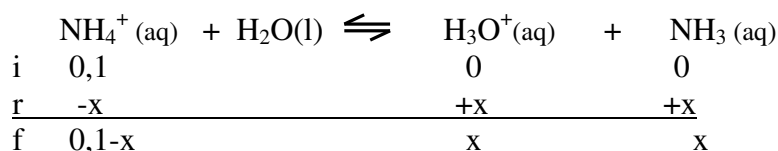


Bilan: Cl^- 0,1 mol/L, ion qui ne réagit pas avec l'eau, base conjuguée négligeable.
 NH_4^+ 0,1 mol/L, acide conjugué faible, réagit avec l'eau.

Réaction de l'ion NH_4^+ :

K_a de NH_4^+ , déterminée précédemment = $5,5 \times 10^{-10}$

Concentration de NH_4^+ = 0,1 mol/L



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x)(x)}{(0,1-x)} = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$x = 7,4 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,13$$

Exercice: Quelle est la concentration molaire volumique d'une solution de nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , dont le pH égal à 4,80?

Réponse: 0,46 mol/L

Sels donnant une solution acide, basique ou neutre

Les deux derniers types de sel que l'on vient d'étudier, contenait un seul ion qui réagissait avec l'eau. Pour certains sels, les deux ions réagiront avec de l'eau, un agissant comme acide et l'autre comme base. Le pH résultant dépendra de la force relative de ces deux ions.

Prenons comme exemple les trois sels suivants: NH_4CN , NH_4NO_2 et $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

a) NH_4CN



NH_4^+ est un acide dont le $K_a = 10^{-14}/1,8 \times 10^{-5} = 5,6 \times 10^{-10}$

CN^- est une base dont le $K_b = 10^{-14}/6,2 \times 10^{-10} = 1,6 \times 10^{-5}$

Comme $K_b > K_a$, la solution sera basique.

b) NH_4NO_2



NH_4^+ est un acide dont le $K_a = 10^{-14}/1,8 \times 10^{-5} = 5,6 \times 10^{-10}$

NO_2^- est une base dont le $K_b = 10^{-14}/5,0 \times 10^{-3} = 6,3 \times 10^{-12}$

Comme $K_a > K_b$, la solution sera acide.

c) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.



NH_4^+ est un acide dont le $K_a = 10^{-14}/1,8 \times 10^{-5} = 5,6 \times 10^{-10}$

CH_3COO^- est une base dont le $K_b = 10^{-14}/1,8 \times 10^{-5} = 5,6 \times 10^{-10}$

Comme $K_a = K_b$, la solution sera neutre.

Exercice: Dites si les sels suivant donnent une solution acide, basique ou neutre.

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{CN}$

b) NH_4ClO

c) NH_4F

Réponse: a) acide (légèrement) b) basique c) acide

Exercice: Calculez le pH d'une solution 0,1 mol/L de NaNH_2 .

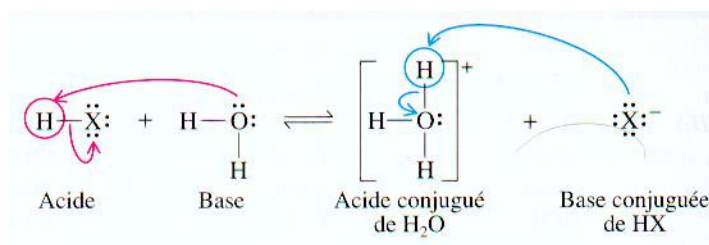
Réponse: $\text{pH} = 13$

5.9 Influence de la structure sur les propriétés acide-base

Hydracides

C'est la structure des molécules qui peut expliquer leur comportement acide ou basique.

Pour les hydracides comme HF, HCl etc deux facteurs interviennent pour expliquer pourquoi le premier est un acide plus faible que le deuxième. Ce sont l'énergie de liaison de la liaison halogène-hydrogène de même que la grosseur de leur base conjuguée.



Diminution de l'énergie de liaison(kJ/mol)

$$\begin{array}{ccccccc} 569 & > & 431 & > & 368 & > & 297 \\ \text{HF} & & \text{HCl} & & \text{HBr} & & \text{HI} \end{array}$$

Augmentation de la force de l'acide

$$K_a = 6,6 \times 10^{-4} < 10^6 < 10^8 < 10^9$$

Augmentation du rayon de l'anion (pm)

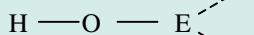
$$\begin{array}{ccccccc} \text{F}^- & & \text{Cl}^- & & \text{Br}^- & & \text{I}^- \\ 136 & < & 181 & < & 195 & < & 216 \\ \text{HF} & & \text{HCl} & & \text{HBr} & & \text{HI} \end{array}$$

Augmentation de la force de l'acide

$$K_a = 6,6 \times 10^{-4} < 10^6 < 10^8 < 10^9$$

Oxacides

On peut représenter un oxacide par la formule générale suivante:



La lettre E représente un élément non métallique qui peut se lier à d'autres atomes. La force de la liaison H-O dépend de l'électronégativité de cet élément ainsi que des autres atomes qui peuvent s'y attacher.

Augmentation de l'électronégativité
de l'atome E (I, Br et Cl)

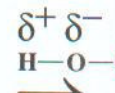
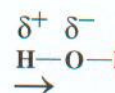
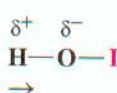
2,5

<

2,8

<

3,0



Augmentation de la
force des acides

$$K_a = 2,3 \times 10^{-11} < 2,5 \times 10^{-9} < 2,9 \times 10^{-8}$$

Augmentation du nombre d'atomes O
terminaux (rouge)

0

1

2

3



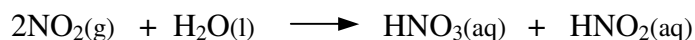
Augmentation de la
force de l'acide

$$K_a = 2,9 \times 10^{-8} < 1,1 \times 10^{-2} < \approx 1000 < \approx 10^8$$

5.10 Propriétés acide-base des oxydes

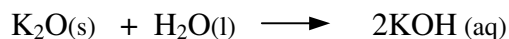
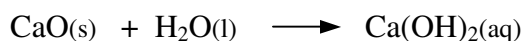
Oxydes acides

Les oxydes acides sont constitués d'oxygène (état d'oxydation -2) avec un non métal. Lorsque ces composés réagissent avec l'eau ils produisent des acides:



Oxydes basiques

Cette fois, c'est un métal (alcalin ou alcalino-terreux) qui est lié à l'oxygène. Dans l'eau ils forment des bases.



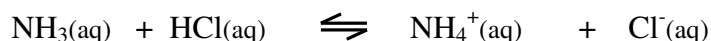
5.11 Acide et base de Lewis

La théorie de Lewis concernant les acides et les bases est beaucoup plus générale que les deux théories déjà présentées. Plutôt que de voir une réaction acide-base par un échange de proton, Lewis s'intéresse à l'échange d'un doublet d'électrons.

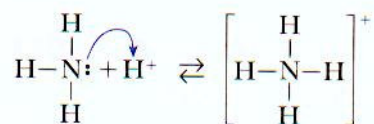
Un acide de Lewis est un accepteur d'un doublet d'électrons.

Une base de Lewis est un donneur d'un doublet d'électrons.

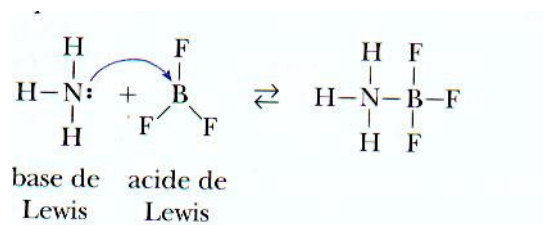
Exemple 1:



L'ammoniac est une base selon Bronsted-Lowry mais aussi selon Lewis car elle donne un doublet d'électrons à H^+ . Ce dernier, en acceptant ce doublet, est un acide de Lewis.



Exemple 2: La molécule de BF_3 n'est pas un acide selon Bronsted-Lowry car elle ne contient pas d'atome d'hydrogène. Elle est par contre un acide de Lewis. Les acides de Lewis contiennent une orbitale libre. Dans le cas de BF_3 c'est une orbitale 2p non hybridée qui accepte le doublet. La réaction entraîne un changement dans l'état d'hybridation (sp^2 - sp^3).



En chimie organique, les acides de Lewis sont souvent appelés réactifs électrophiles tandis que les bases de Lewis réactifs nucléophiles.