

Acides & Bases

Niveau 1ère ST2S LC38 Manipulation des produits ménagers acides et basiques en sécurité : Mettre en œuvre un protocole de neutralisation d'une solution acide par une solution basique ou inversement.

Niveau 1ère STL - PCM LC16 Réactions acide-base en solution aqueuse : Préparer et utiliser une solution tampon.

Niveau MPSI LC02 Transformations chimiques en solution aqueuse : Déterminer expérimentalement la constante d'équilibre d'une réaction acide-base

Niveau MPSI LC04 Acide/Bases : Mettre en œuvre une réaction acide/base pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse

Acide Brönsted (noté HA) : Élément chimique qui tend à céder un proton noté H^+ : $HA = A^- + H^+$

Base Brönsted (notée B) : Élément chimique qui tend à capter un proton H^+ : $B + H^+ = BH^+$

C'est aussi noté A^- : $A^- + H^+ = AH$. Donc les deux réactions sont les mêmes mais pas dans le même sens de réaction.

On peut dire que l'acide (HA ou BH^+) et la base (A^- ou B) sont conjuguées et forment un couple acido-basique (noté AH/A^+). L'acide et la base d'un couple sont reliés par une réaction consistant en l'échange d'un seul proton.

Exemples :

Acide chlorhydrique : HCl/Cl^-

Acide sulfurique : H_2SO_4/HSO_4^- Diacide donc HSO_4^-/SO_4^{2-}

Ammoniac (NH_3) : NH_4^+/NH_3

Acides et Bases de Lewis : respectivement accepteur et donneur de doublet électronique non liant.

Le borane BH_3 , porteur d'une lacune électronique sur le bore est un acide de Lewis tandis qu'un ion halogénure est une base de Lewis.

Exemples :

Acide : Le borane BH_3 , porteur d'une lacune électronique sur le bore

Base : ion halogénure

Réaction acido-basique Une réaction acido-basique est un échange de proton entre deux couples acide/base : $HA_1 + A_2^- = A_1^- + HA_2$

Exemple : acide acétique + ammoniac = ion acétate + ammonium

Couple de l'eau : L'eau, est à la fois l'acide d'un couple acido-basique et la base d'un autre couple acido-basique, il s'agit d'un ampholyte (une espèce amphotère)

Un ampholyte (ou espèce amphotère) est une espèce pouvant se comporter à la fois comme un acide et comme une base.

L'eau est un acide H_2O/HO^- : $H_2O = HO^- + H^+$

L'eau est une base H_3O^+/H_2O : $H_3O^+ = H_2O + H^+$

Comme l'eau est un acide et une base, elle peut réagir avec elle-même ce qui amène à la réaction d'autoprotolyse de l'eau

Réaction d'autoprotolyse de l'eau : $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$

Réaction assez importante, on lui associe une constante à l'équilibre : $K_e = [HO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}$

K_e : produit ionique de l'eau = 10^{-14} à $T=25^\circ C$

polyacide (ou polybase) : Il est possible de constater que l'ion oxonium H_3O^+ est susceptible de céder deux protons. Il s'agit d'un **diacide**. L'ion hydroxyde HO^- quant à lui, est susceptible de capter deux protons. Il s'agit d'une **base**. De façon générale, une espèce qui peut céder (ou capter) plusieurs protons est qualifiée de **polyacide (ou polybase)**.

Réaction de Neutralisation :

Pour neutraliser un acide ou une base, il faut que le pH soit de 7.

Pour cela, on fait la réaction suivante : acide + base = sel + eau avec $nA=nB$

(Experience 1)

Equation de réaction en milieu aqueux : Le proton H^+ n'existe pas tel quel en solution aqueuse. Il s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H_3O^+

Donc $HA = A^- + H^+$ devient

- $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A_{(aq)}^- + H_3O^+$ (réaction d'un acide en milieu aqueux)

- $A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} = HA_{(aq)} + HO^-$ (réaction d'une base en milieu aqueux)

(Experience 2)

Constante d'acidité K_a : Pour comparer la réactivité des acides et des bases (c'est-à-dire leur aptitude à céder ou capter un proton), il est nécessaire d'avoir une réaction de référence commune : la réaction avec l'eau. La constante d'acidité est alors définie comme étant la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de l'acide du couple acido-basique et de l'eau. Sa valeur est caractéristique du couple et dépend de la température T.

Donc pour couple AH/A^- associé à la réaction $AH+H_2O = A^- + H_3O^+$: $K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^0}$

De manière identique, il est possible de définir le K_b qui est associé à la réaction de la base :

$B+H_2O = BH^+ + HO^-$

pH : Traduit la concentration en ions oxonium H_3O^+ et varie entre 0 et 14.

Il est défini par : $pH = -\log(a(H_3O^+_{(aq)})) \approx -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right)$ en solution diluée

pH-métrie : technique d'évaluation de la quantité de protons dans un milieu, dans un milieu en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes (une électrode de verre sensible au pH, une autre de référence au calomel saturé ou AgCl).

pKa d'un couple acide/base est le pH d'une solution d'un mélange équimolaire de la forme acide et basique du couple. Il suffit $[AH] = [A^-]$ (cela ne dépend pas de la concentration en question)

pKa est également défini par $pKa = -\log Ka$

Pour : $Ke = [H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq} \rightarrow pKe = -\log Ke = 14 = pKa + pKb$

Exemples :

L'eau en tant que base H_3O^+/H_2O : pKa du couple = 0 à 25°C

L'eau en tant qu'acide H_2O/HO^- : pKa du couple = 14 à 25°C

(Experience 3a)

Acide (Base) fort si sa réaction de dissociation dans l'eau est totale. Un acide (base) est d'autant plus fort qu'il cède (capte) facilement un proton. La réaction de l'acide (base) avec l'eau est favorable à la formation des produits si Ka est grand (Kb est grand donc Ka est petit), soit pKa petit (grand).

Acide (Base) faible si la réaction est équilibrée

Exemples :

Acide fort : HCl

Acide faible : CH_3COOH

Base forte : NaOH

(Experience 3b-1)

Loi d'Ostwald (loi de dilution d'Ostwald) : c'est une relation qui permet de relier la constante d'acidité (ou de basicité) d'un acide (ou d'une base) faible à son degré de dissociation et à sa concentration initiale.

Si C la concentration initiale de HA, et α le degré de dissociation (fraction de HA dissociée) donc :

- $[H^+] = \alpha C$

- $[A^-] = \alpha C$

- $[HA] = (1 - \alpha) C$

- La constante d'acidité $Ka = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{(1 - \alpha)}$

Plus la solution est diluée (C diminue) plus α augmente. Quand $\alpha \ll 1$ on peut approximer

$(1 - \alpha) \approx 1$ donc $Ka \approx C \alpha^2$

(Experience 3b-2)

Exemple :

• Pour l'acide acétique faible, C initiale (0.1M)

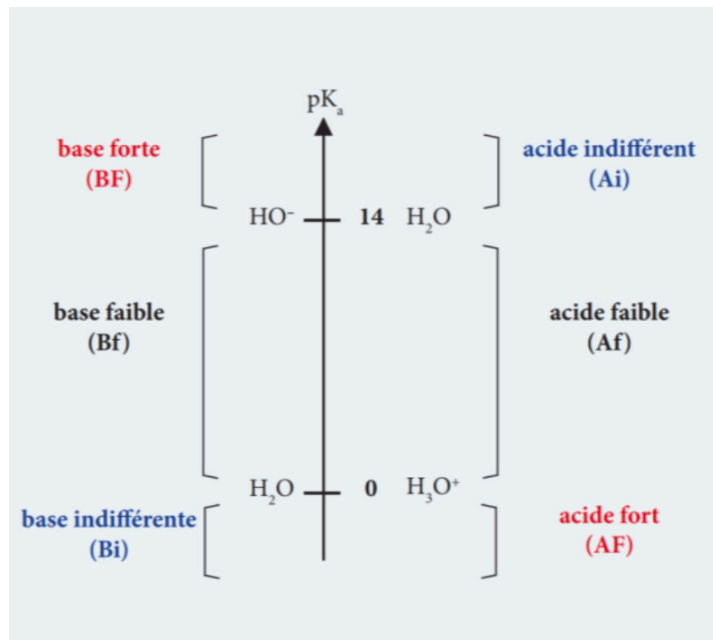
• Par pH-mètre étalonné pH = 2.38 donc $[H^+] = 10^{-2.38} = [A^-]$

• $[HA] = C - [H^+]$ et on calcule $Ka = \frac{x^2}{C - x}$ avec $x = [H_3O^+]$ et $\alpha \approx \sqrt{\frac{Ka}{C}}$

• La valeur tabulée est $Ka = 1.82 \times 10^{-5}$

Il est possible de représenter les différents acides et bases sur un axe de pKa. Trois grands domaines sur l'échelle de pKa se distinguent par rapport aux couples de l'eau

- $pKa < 0$ ($pKa > 14$) : l'acide (la base) est considéré comme totalement dissocié dans l'eau : il n'existe pas dans l'eau et seule sa base (son acide) conjuguée est présente. Il s'agit d'un acide (base) fort et sa base (acide) conjuguée est appelée base (acide) indifférente dans l'eau.
- $0 < pKa < 14$: l'acide et sa base conjuguée coexistent dans l'eau. Ce sont des acides et des bases faibles.



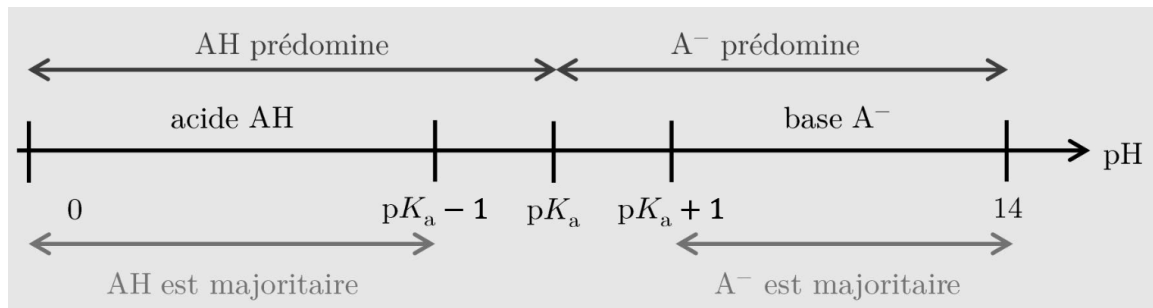
Exemples :

Acide fort + Base indifférente : acide chlorhydrique HCl /ion chlorure Cl^-

Base forte + Acide indifférent : éthanol CH_3CH_2OH /ion éthanolate $CH_3CH_2O^-$

Acide faible + Base faible : acide éthanoïque/ion acétate et ion ammonium/ammoniac

Diagramme de prédominance

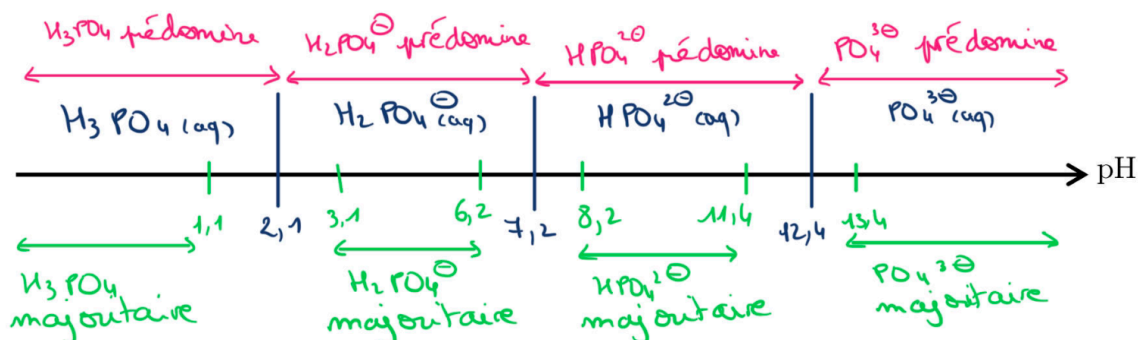


À pK_a , $[AH]=[A^-]$

Une espèce A est **majoritaire** devant une espèce B si $[A] > 10 [B]$

Exemple :

Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 dont les pK_a relatifs aux différents couples acido-basiques sont de 2,1 ; 7,2 et 12,4.



Relation de Henderson : par $K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^0}$ on obtient $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$

Solution tampon : est une solution dont le pH varie peu par dilution ou par ajout modéré d'acide ou de base.

Une solution qui possède ces propriétés est un mélange de Henderson c'est-à-dire un mélange acide-base conjugué. Pour avoir une solution tampon efficace, il faut se situer dans des proportions proches du mélange équimolaire. Pour préparer une solution tampon, il est possible de :

- mélanger deux volumes identiques d'une solution d'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée à la même concentration
- ajouter une solution de base (acide) forte dans une d'acide (base) faible jusqu'à la demi-équivalence

Le pouvoir tampon $\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$ mesure la variation de pH par ajout d'acide ou de base forte (de concentration dC). Plus le pouvoir tampon est grand, plus le tampon est efficace. Il est maximal pour un mélange équimolaire d'acide et de base faibles conjugués.
(Experience 3c)

Expérience 1 : Neutralisation

Application à l'acide acétique $CH_3COOH + NaOH = CH_3COO^-Na^+ + H_2O$

Montage de Titrage : On a une quantité de matière nA de l'acide acétique. Pour le neutraliser il faut donc ajouter nB = nA moles de base (ici l'hydroxyde de sodium NaOH).

Par CAVA = CBVB, donc en théorie il faut ajouter VBtheorique de soude (qu'on calcule).

Par un suivi de pHmètre, on verse Vversé de soude jusqu'à avoir pH 7. On compare Vversé à Vtheo

On peut ajouter un indicateur coloré bleu de bromothymol qui change à pH 7 juste pour illustrer.

On peut aussi faire la neutralisation de l'eau de javel (base) par un acide.

Expérience 2 : pH d'un acide fort et d'un acide faible

Référence complète : dans « La chimie expérimentale - Chimie générale »

On met un acide AH de concentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

On s'attend à $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ donc $pH=3$

Cas de HCl : $pH = (3,10 \pm 0,01)$

Cas de CH_3COOH : $pH = (3,97 \pm 0,01)$ (présentation en directe de dilution d'un facteur 10)

Experience 3a : Mesure pKa

Référence complète : solution tampon dans « La chimie expérimentale - Chimie générale »

Ajouter acide éthanoïque (acétique) et éthanoate de sodium en mélange équimolaire (même volume et même concentration). On mesure le pH (autour de 4.6).

En préparation on fait d'autres valeurs et par évaluation d'incertitudes de type A : $pK_a = 4,66 \pm 0,01$

Experience 3b : Mesure pH et pKa d'un acide faible

Référence complète : Des expériences de la famille Acide-base, Cachau-Hereillat, 2^e édition, édition de boeck, p 141

1. Tableau présentant les mesures de pH pour différentes concentrations de CH_3COOH et calcul du K_a et du $\text{p}K_a$. Evaluation des incertitudes sous python via méthode Monte-Carlo.
2. On trace $\text{p}K_a = f(\alpha)$ pour différentes concentrations

Experience 3c : Tester Solution Tampon

Référence complète : solution tampon dans « La chimie expérimentale - Chimie générale »

Prendre la solution équimolaire de (3a) et ajouter de l'acide (ou eau distillée par pipette pasteur) et diluer. Mesurer le pH à chaque test.

Experience 4 : Titrage pH-métrique d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique

Référence complète : La chimie expérimentale, A-S Bernard

Titration de 20mL NH_3 par HCl. Le tracé du pH au cours du titrage permet de déterminer V . Tracer d'un diagramme pH-métrique. Mesure de V_{eq} avec la méthode des tangentes sur la courbe obtenue. Puis lecture du $\text{p}K_a$ à partir du V à la demi-équivalence.

Experience 5 : Dosage du vinaigre

Référence complète : Des expériences de la famille Acide-base, Cachau-Hereillat, 2^e édition, édition de boeck, p 137

On titre du vinaigre dilué par 10 pour remonter ensuite au degré d'acidité (8% en théorie) du vinaigre. On prend une soude à 0.1mol/L. Par le titrage et $C_b V_{eq} = C_a V_a$ on trouve C_a . On remonte à la concentration initiale (avant dilution) par $C = 10 C_a$. Le degré d'acidité $D = CM = 80 \text{ g/L}$ (avec M la masse molaire de l'acide 60g/mol)