

Acides et bases

Niveau : Lycée

Prérequis : tableau d'avancement, constantes de réaction, dosage par étalonnage

Introduction

Les concepts d'acidité et de basicité sont présents dans la vie de tous les jours (alimentaire avec les saveurs, produits ménagers, pluies acides, notion de "pH neutre", savons...). L'objectif de cette leçon est donc de savoir s'il est possible de quantifier ces notions, de savoir quels en sont les implications chimiques et les utilisations que l'on peut en faire. On utilisera pour cela la théorie de Brönsted (1923).



Contient de l'acide chlorhydrique HCl



Contient de l'acide éthanoïque CH_3COOH



Contient de l'acide hypochloreux HClO



Contient de l'hydroxyde de sodium NaOH

I Définitions

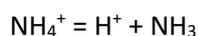
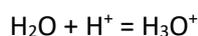
1) Théorie de Brönsted

On considère la réaction de dissolution suivante : $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

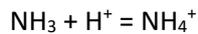
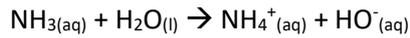
La solution obtenue contient des ions oxonium H_3O^+

La réaction acido-basique faisant suite à la dissolution s'écrit : $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow ? + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

Lors d'une réaction acide-base, il y a un échange de proton :



Dans la théorie de Brönsted, un acide est une espèce susceptible de céder un H^+ (proton).



Dans la théorie de Brønsted, une base est une espèce susceptible de capter un H⁺.

2) Couple acide-base

Un couple acide-base est constitué d'un acide et d'une base reliés par l'équation : $A = B + \text{H}^+$

On peut aussi écrire : $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$ ou $\text{BH}^+ = \text{B} + \text{H}^+$

Ex : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Pour l'eau, il y a 2 couples : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

L'eau se comporte donc à la fois comme un acide et une base, c'est une espèce amphotère (ou ampholyte).

Une solution aqueuse contient H_2O mais aussi H_3O^+ et HO^- . C'est la proportion entre ces derniers qui va donner le caractère acide ou basique d'une solution.

Comment déterminer expérimentalement si on a affaire à une espèce acide ou basique ?

3) pH d'une solution

Le pH traduit le caractère acide ou basique d'une solution. Il est donné par : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$

La valeur du pH peut être évaluée à l'aide d'un papier pH et mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Pour étalonner le pH-mètre, on plonge les deux électrodes dans une solution tampon à pH = 7 puis dans une solution tampon à pH = 4 ou pH = 10 selon le besoin.

Une solution dont le pH est de 7 est neutre : elle contient autant d'ions H_3O^+ que d'ions HO^- .

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, alors $\text{pH} < 7$, la solution est acide, sinon la solution est basique.

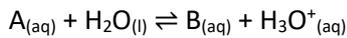
Expérience : plus il y a d'ions H_3O^+ , plus c'est acide. On considère de l'acide chlorhydrique 1% et de l'acide acétique avec une concentration plus élevée. On s'attend à un pH plus faible pour la 2^e solution, mais ce n'est pas le cas, pourquoi ?

Nous venons de voir comment caractériser une solution (acide ou basique). Nous allons maintenant quantifier les réactions acides-bases.

II Constante d'acidité

1) Définition

On considère la réaction entre un acide faible et l'eau. Un acide faible est un acide donnant un équilibre chimique avec l'eau (et donc une réaction non totale), au contraire d'un acide fort qui donne une réaction totale avec l'eau. De même pour base faible et base forte.



La constante d'acidité est donnée par : $K_a = \frac{[B]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}C^0}$, il s'agit ni plus ni moins que de la constante d'équilibre de la réaction précédente, de fait K_a ne dépend que de la température.

Tableau d'avancement avec CH_3COOH , retrouver la valeur du pH. $K_a = 10^{-4,8}$ à $25^\circ C$

Remarque : pour un acide fort à la concentration c , $pH = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right)$

2) Échelle des pK_a

$pK_a = -\log(K_a)$, un couple acide-base est caractérisé par son pK_a . Pour l'acide acétique :

CH_3COOH/CH_3COO^- : $pK_a = 4,8$

Diagramme de prédominance

Plus le pK_a est faible, plus l'acide est fort (plus il y a d'ions H_3O^+), inversement plus le pK_a est grand, plus la base est forte.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

Diagramme de prédominance pour un ampholyte

| ACIDES | | pK_a | BASES | |
|---|---|--|--|---|
| indifférents : ammoniac éthanol | NH_3 CH_3CH_2OH | 33,0 15,9 | NH_2 $CH_3CH_2O^-$ | fortes : amide éthanoate |
| H₂O | | 14 | HO | |
| faibles : hydrogénophosphate jaune d'alkarime éthylammonium hydrogénocarbonate phénol ammonium bleu de thymol phénoptaléine bleu de bromothymol dihydrogénophosphate dioxyde de carbone (aq) acide éthanique bleu de bromophénol acide benzoïque acide méthanoïque hélianthone acide fluorhydrique acide phosphorique bleu de thymol acide trichloroéthanique | HPO_4^{2-} $CH_3CH_2NH_3^+$ HCO_3^- C_6H_5OH NH_4^+ $H_2PO_4^-$ H_2O, CO_2 CH_3CO_2H $C_6H_5CO_2H$ HCO_2H HF H_3PO_4 CCl_3CO_2H | 12,4 10,8 10,4 9,9 9,25 9,2 8,7 7,3 7,2 6,4 4,75 4,2 4,2 3,75 3,5 3,2 2,15 1,6 0,5 | PO_4^{3-} $CH_3CH_2NH_2$ CO_3^{2-} $C_6H_5O^-$ NH_3 HPO_4^{2-} HCO_2^- $CH_3CO_2^-$ $C_6H_5CO_2^-$ HCO_2^- F^- $H_2PO_4^-$ $CCl_3CO_2^-$ | faibles : phosphate éthylamine carbonate phénolate ammoniac hydrogénophosphate hydrogénocarbonate éthanoate benzoate méthanoate fluorure dihydrogénophosphate trichloroéthanoate |
| H₃O⁺ | | 0 | H₂O | |
| forts : acide nitrique acide chlorhydrique | HNO_3 HCl | -1,8 -6,3 | NO_3^- Cl^- | indifférentes : nitrate chlorure |

3) Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit : $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

L'eau pure est légèrement conductrice de l'électricité (il y a une faible concentration en H^+ et en HO^-),
 $\text{pH} = 7 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'eau est électriquement neutre, on en déduit que $[\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, $K_a = 10^{-14}$ (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$)

On définit alors le produit ionique de l'eau : $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}[\text{HO}^-]_{eq}}{c_0^2} = 10^{-14}$ (à 25 °C).

Si la réaction étudiée est totale, on peut faire un dosage par titrage afin de déterminer la concentration d'un acide ou d'une base.

III Dosages par titrage

1) Principe

Contrairement aux dosages par étalonnage, les dosages par titrage sont « destructifs ». Pour titrer une solution X, on ajoute progressivement à cette solution une solution Y étalon. Dans le mélange réactionnel, il se produit alors une transformation chimique. L'étude de cette réaction permet d'obtenir la concentration de la solution X. La réaction, appelée réaction support du titrage, doit être unique, rapide et quantitative.

Pour réaliser un titrage, il faut repérer un état particulier appelé équivalence (à ne pas confondre avec l'équilibre). L'équivalence est atteinte lorsque les deux réactifs sont entièrement consommés, ils ont alors été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Exemple : $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \text{produits}$

A l'équivalence : $\frac{n(A)}{\alpha} = \frac{n(B)}{\beta}$

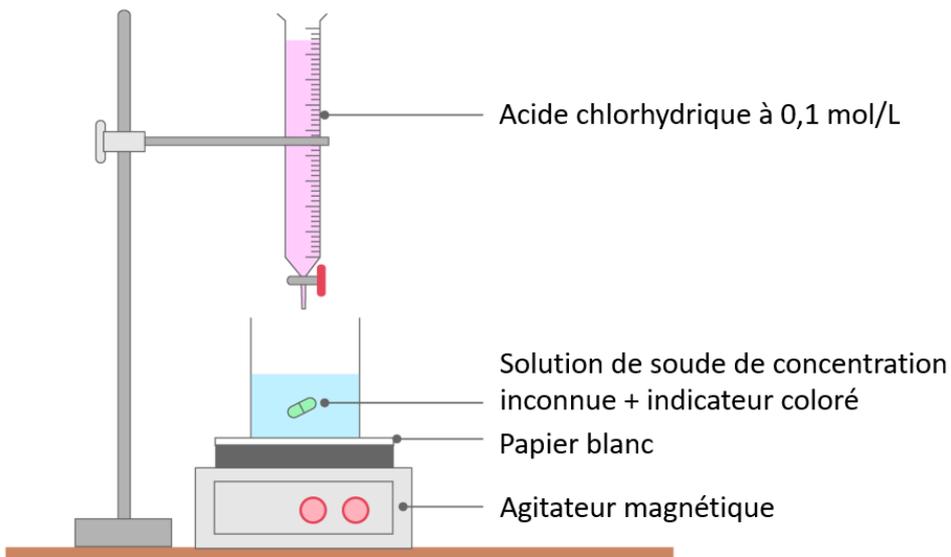
On notera V_{eq} le volume de solution titrante versé à l'équivalence, appelé volume équivalent.

2) Titrage colorimétrique

Pour ce type de titrage, on utilise un indicateur coloré : il est constitué des deux espèces acide et basique d'un couple ayant des couleurs différentes. Un indicateur coloré est adapté à un titrage s'il change de couleur lorsque l'équivalence est atteinte. Il faut pour cela que pH_{eq} appartienne à la zone de virage et donc que pH_{eq} soit environ égal au pK_a de l'indicateur coloré.

Les diagrammes de prédominance sont utilisés pour le choix de l'indicateur coloré.

Expérience : titrage colorimétrique de la soude par de l'acide chlorhydrique



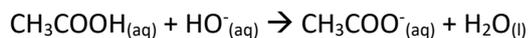
Utiliser Dozzaqueux pour le choix de l'indicateur coloré.

Avec V_{eq} , on peut remonter à la concentration de soude.

3) Titrage pH-métrique

Un vinaigre peut être considéré comme une solution aqueuse d'acide acétique, qui est un acide faible. On cherche à vérifier que l'acidité d'un vinaigre commercial est bien celui indiqué sur l'étiquette.

Expérience : titrage du vinaigre (prélever 5 mL, diluer 10 fois et introduire 20 mL dans un bécher) par de la soude ($2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (en préparation)



Exploitation du graphe en direct

Conclusion

Le contrôle du pH est très important. Un des problèmes que l'on rencontre aujourd'hui est l'acidification des océans, liée à l'augmentation des émissions de CO_2 . Il est donc nécessaire de contrôler le pH, une diminution trop importante pourrait entraîner de graves dommages à certains écosystèmes.

Bibliographie

-Techniques expérimentales en chimie – Réussir les TP aux concours

-Tout-en-un chimie PCSI – H-Prépa

-Terminale Spé, Hatier

Questions

- Pourquoi définit-on les acides et les bases par rapport à $\text{pH} = 7$?
- $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) = 7 + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$, mais en réalité les notions d'acides et de bases sont plutôt à définir par rapport aux concentrations en H_3O^+ et HO^-
- Comment fonctionne le pH-mètre ?
- On regarde une différence de potentiel entre les électrodes de référence et celle de verre. La différence de potentiel est proportionnelle au pH. Il s'agit d'un mini-voltmètre.
- Que signifie « titrage à la goutte près » ?
- Pour un titrage colorimétrique, le changement de couleur va se faire entre deux gouttes, on peut donc dire qu'il a lieu à un volume d'une goutte près
- Lien entre acidité et goût acide ?
- Oui, acide -> goût acide, basique -> goût amer
- Qu'est-ce que le coefficient de dissociation ?
- $\alpha = \frac{[\text{B}]_f}{c_0}$, c_0 est la concentration initiale de l'acide A ayant servi à former la base B
- Comment fabriquer une solution tampon ?
- Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, ou vice-versa