

LC 04 : Acides et bases

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Pré-requis

- pH définition et mesure
- Titrages colorimétriques
- Constantes d'équilibres
- Tableau d'avancement
- Spectrophotométrie, Loi de Beer-Lambert

Les concepts d'acidité et de basicité sont présents dans la vie de tous les jours (avec les saveurs par exemple, produits ménagers, pluies acides...). Dans cette leçon on va essayer de quantifier cette notion pour l'instant assez arbitraire. Voir quelles sont les conséquences. Problématique sur les produits ménagers.

1 Théorie de Bronsted

1.1 Couples acido-basique

Selon la théorie de Bronsted un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton H^+ ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.

Exemple : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$

Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H^+ .

Exemple : $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$

Ces deux définitions sont complémentaires : A toute base B on associe l'acide A formé par son association avec un proton.

Possibilité de passage réciproque d'acide à base et de base à acide par échange d'un

proton.

On dit que l'acide et la base sont conjugués et forment un couple acide/base noté A/B.

Exemple : CH_2COOH et CH_2COO^- forment un couple acido-basique.

Remarques :

- *Un proton n'existe pas à l'état libre en solution.*
- *Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé polyacide. Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée polybase.*
- *Une espèce intervenant comme acide dans un couple et comme base dans un autre est appelé amphotère. Exemple sur slide : l'eau.*

Exemples :

- Acide éthanoïque
- Couple de l'eau (acide chlorydrique comme dans les détartrants et soude NaOH comme dans le destop).

D'accord maintenant on a défini des espèces capables de céder des protons... Si on met en présence une espèce capable de céder un proton, donc un acide, et une espèce capable de capter un proton, donc une base, on se doute bien qu'il va y avoir un échange. C'est ce qu'on appelle une réaction acido-basique.

1.2 Réaction acido-basique

Si on met maintenant en présence l'acide d'un couple avec la base d'un autre couple qu'est ce qu'il va se passer ? Tous les ions hydrogène H^+ libérés par l'acide d'un couple vont être captés par la base de l'autre couple : il n'apparaît donc aucun ion hydrogène. On va voir comment établir l'équation d'une réaction acide-base, étape par étape, sur un exemple.

Exemple de l'acide acétique et de l'eau ou bien de la soude et de l'acide chlorydrique ?

- Identification des réactifs de la réaction et des couples acide/base mis en jeu
- Ecriture des demi-équation de chaque couple
- Addition membre à membre des demi-équations

Remarque : on voit bien que les protons n'apparaissent pas !

Notion de pH

Rappel sur la définition du pH et définition d'une solution acide ou basique. Rappel sur la mesure du pH.

pH d'une solution : indicateur d'acidité lié à la présence d'ions oxonium H_3O^+ en solution. Pour une solution aqueuse diluée on le définit comme :

Slide

Manip qualitative : Même quantité d'acide éthanoïque et d'acide méthanoïque dans de l'eau. On a pas le même pH !!! Pourquoi ??? Dissociation de ces deux acides est différente.

2 Réaction d'un acide avec l'eau

Sur slide : réaction + tableau d'avancement

On peut en fait classer les acides en deux types, et on distingue deux situations :

- Le cas où l'acide est entièrement consommé $x_f = n$
- Le cas où l'acide n'est pas entièrement consommé $x_f < n$

2.1 Acides faibles

Un acide faible est un acide dont la réaction avec l'eau est un équilibre avec la base.

Exemple de l'acide acétique qu'on vient juste d'utiliser. On utilise donc une double flèche. A entourer.

On associe à cet équilibre une constante d'équilibre, qui comme toute constante d'équilibre ne dépend que de la température :

Constante d'acidité

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{C^0}$$

- Exemple pour l'acide acétique toujours.
- Exemple pour l'eau : Cas particulier puisque c'est le solvant. On définit ce qu'on appelle le : **Produit ionique de l'eau : $K_e = 14$**

Plus K_A est grande plus l'équilibre est en faveur de la formation des produits. C'est à dire que plus K_A est grand plus l'acide s'est dissocié donc moins il est faible. Cela nous permet de classer les acides sur une échelle de pKa en fonction de leur aptitude à se dissocier dans l'eau. Plus on se rapproche du pKa nul plus les acides sont forts, plus on se rapproche de 14, plus les acides sont faibles. (*Sur slide*)

Lien avec le pH Maintenant comment relier ça au pH ? On utilise le tableau d'avancement et on peut en déduire une relation importante qui est la

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{A^-}{AH}\right)$$

Retour sur l'expérience de transition : $pK_{a1} < pK_{a2}$ donc acide méthanoïque meilleur acide que l'acide éthanoïque d'où $pH_2 < pH_1$.

De plus on peut aussi déduire de cette formule que si on est en dessous ou au dessus du pK_a on aura une prédominance de l'un des deux, ce que l'on fait apparaître dans des diagrammes de prédominance.

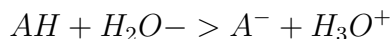
Diagrammes de prédominance:

- Si $pH > pK_a$: $[AH] < [A^-]$ donc on est dans le domaine de prédominance de la base.
- Si $pH < pK_a$ on est dans le domaine de prédominance de l'acide.

Sur slide Bon et maintenant dans le cas où il réagit entièrement ?

2.2 Acide fort

Un acide fort est un acide qui réagit de manière quasi totale avec l'eau.



On écrit le tableau d'avancement.

A volume fixé $[H_3O^+] = [AH]_{initiale}$ donc $pH = -\log([AH]_{initiale})$

Exemple : Acide chlorhydrique $C = 0,1 \text{ mol/L}$ est un acide fort.

Une réaction acido-basique entre un acide fort et une base forte est rapide, quantitative et exothermique (libère de l'énergie). Elle peut donc nous permettre par exemple de réaliser un titrage !

Rq : on ne peut pas faire de dosage entre acide fort et base faible ? Si... Déjà les réactions acido-basiques sont toujours rapides. La condition en fait elle est sur la constante d'équilibre. Il faut que $\Delta pK_A > 4$

3 Application aux titrages

3.1 Rappel sur les titrages

Un titrage est une technique qui permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution reposant sur une réaction chimique, totale et rapide, entre l'espèce à titrer et l'espèce titrante.

Le titrage pH-métrique est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du pH d'une solution lorsqu'on y ajoute, petit à petit, une solution titrante. Il se produit une réaction entre un acide et une base, ce qui modifie le pH. Lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, l'équivalence est atteinte. À ce moment-là, le pH varie brusquement. La mesure du pH permet alors de déterminer le volume à l'équivalence V_E et d'en déduire la concentration de l'espèce titrée dans la solution.

3.2 Titration de la soude dans le Destop par de l'acide chlorhydrique

On veut connaître la concentration de la soude contenue dans le destop. Pour cela on effectue le titrage suivant (*Sur slide*)

- Espèce titrante : Acide Chlorhydrique HCl
- Espèce titrée : Soude NaOH dans le destop

La réaction support de titrage est donc :



On commence par faire une simulation sur Dozzaqueux pour prédire à quel endroit on attend le saut de pH.

Essayons déjà d'expliquer l'allure :

- On s'intéresse au pH de ce qui est dans le bécher. Au départ c'est juste de la soude, donc c'est basique, donc le pH est élevé
- Petit à petit on ajoute de l'acide, le pH diminue donc
- Ensuite à l'équivalence par définition tout le monde a réagi ! Donc le pH vaut 7
- Ensuite on continue d'ajouter de l'acide, donc le pH diminue

Ce qu'on va donc chercher à faire ça va être comme d'habitude connaître le volume équivalent, pour cela on va avoir besoin de le repérer, soit par une mesure de pH comme sur Dozzaqueux, soit en utilisant ce qu'on appelle un indicateur coloré !

Un indicateur coloré est une substance acido-basique pour laquelle la base et l'acide ont des couleurs différentes.

Lors d'un titrage acido-basique colorimétrique on choisit un indicateur coloré qui présente un changement de couleur dans le domaine de pH où on attend l'équivalence.

Titration de la soude dans le Destop par de l'acide chlorydrique

Matériel

- Destop
- Acide chlorydrique à 0,1 mol/L

Protocole

- UTILISER DES GANTS
- On dilue 50 fois le Destop
- On titre 20 mL de la solution obtenue par l'acide chlorydrique avec du BBT.
- Proche de l'équivalence on y va à la goutte près. Placer une feuille blanche sous le bécher pour mieux voir le changement de couleur (le dire à voix haute !!!)

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques d'où... On n'oublie pas de multiplier par 50 et le résultat final est de l'ordre de 1,4 mol/L. Très concentré : utiliser des gants...

3.3 Choix d'un indicateur coloré

Comme on l'a dit le choix d'un indicateur coloré repose sur son pKa. Comment le mesurer ? Méthode spectro pour le BBT.

On visualise sur slide le diagramme de prédominance du bleu de Bromothimol

Nouvelle caractéristique : espèce acido-basique dont la zone de virage de couleur est autour du pKa

Loi de Beer Lambert

Rappel sur slide.

Le bleu de bromothymol étant un acide faible, la concentration initiale va se répartir en une espèce acide et une espèce basique.

$$C_{BBT} = [BBTH] + [BBT^-]$$

On se place à 615 nm, longueur d'onde à laquelle seule la forme basique absorbe de sorte à pouvoir écrire : $A = l\epsilon_B[BBT^-]$.

En utilisant la relation d'Henderson on obtient :

$$pH = pK_A + \log \frac{[BBT^-]}{[BBTH]} = pK_A + \log \frac{[BBT^-]}{C_{BBT} - [BBT^-]}$$

Ainsi : la constante C_{BBT} est obtenue en mesurant l'absorbance à pH=11, pH auquel on peut sans trop de danger supposer que seule la forme basique est présente, et obtenir la concentration en forme basique par la mesure de A. Relation finale :

$$pH = pK_A + \log \frac{A}{A_{11} - A}$$

Détermination du pKa du BBT par spectroscopie

Matériel

- Soude à 0,1 mol/L
- BBT
- Acide chlorhydrique à 0,1 mol/L

Protocole

- On prend un bécher de 800 mL on place 500 mL d'eau à l'aide d'une éprouvette graduée on ajoute 5 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L avec une pipette jaugée puis on met tout ça sous agitation
- Pour préparer le BBT qui doit être assez concentré on met 0,08g dans une fiole de 100 mL (concentration de 0,8g/L). On ajoute ensuite du BBT au bécher jusqu'à ce que les cuves de spectro soit jaunes à l'oeil et nous permettent d'avoir une absorbance au dessus de 0,25
- Une fois fait, verser de la soude à 0,1 mol/L à l'aide d'une burette. A chaque ajout on mesure le pH et l'absorbance. A la longueur d'onde choisie seule l'espèce basique absorbe. Pour des pH très grands la concentration totale en BBT est égale en bonne approximation à la concentration en BBT-.
- (équivalence à 6,65 mL). En dessous de ce volume l'absorbance de la solution est nulle à 615nm et importante vers 430 nm : forme acide prédomine. Passée l'équivalence la solution absorbe beaucoup à 615 nm on y va donc au goutte à goutte car le pH varie vite, jusqu'à qu'il se stabilise un peu plus où on peut verser d'avantage de soude.
- On trace $pH = pK_A + \log \frac{A(pH)}{A(pH=11) - A(pH)}$: droite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine pKa.
On obtient $pKa = 6,6$

4 Conclusion

La plupart des produits de notre quotidien sont acido-basiques. D'ailleurs très dangereux car quand c'est des acides forts on a réactions exothermiques.

Utilisation des gants avec les acides et les bases : pour 1 mol/L commencer à mettre des gants.

Sensation qu'on a lors de la réaction de notre peau avec un acide ou une base ? Avec de l'acide on est brûlés. Pourquoi ? pH de notre peau vers 7 car pas mal d'eau.

Anecdote : notion de pH importante dans la nature : les fourmis produisent de l'acide formique. Donc réaction exothermique qui se produit avec l'eau qui est dans notre corps et c'est comme ça qu'elles nous attaquent.

5 Questions

- pH de l'estomac entre 2 et 5.
- Autres définitions d'acide ? De Lewis. Espèce qui présente une lacune : par exemple H^+ est un acide de Lewis et de Bronsted, le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ est un acide uniquement de Lewis
- Préciser que la définition utilisée du pH est pour des solutions diluées.
- Exemple de solutions tampon ? Comment on les prépare ? Soit on mélange acide et base conjugués dans les mêmes quantités. Un polyacide très utilisé pour faire des solutions tampons : acide phosphorique pour avoir un pH de environ 7.
- Pourquoi le pH-mètre doit être étalonné ? Parce que les mesures de pH dépendent de la température. $pH =$ loi linéaire en fonction de la différence de potentiel, et ces coefficients dépendent de la température donc les retrouver à chaque fois par des mesures d'étalons.
- A quel moment on peut effectivement avoir une réaction totale ? Pas quand on est en solution car il faut une rupture d'équilibre.
- Sous quelles conditions on peut assimiler concentration et activité ? Solutions suffisamment diluées. Concentrations de l'ordre du 10^{-2}
- Solution de soude est restée à l'air libre longtemps. Pourquoi c'est embêtant et ça aurait pu fausser tout ça ? pH de l'eau distillée plus faible que 7, plutôt 5,6 ce qui est dû à la dissolution du dioxyde de carbone présent dans l'air. Sa forme dans l'eau est réactive, acide carbonique H_2CO_3 qui est un diacide. (contrairement au dioxygène et au diazote qui sont plutôt inertes) C'est d'ailleurs aussi ce qui cause l'acidification des océans. Ça explique le fait que dans notre titrage on a pas eu la valeur attendue, parce que la concentration de la soude n'est plus la même.
- Limites d'utilisation de la loi de Beer Lambert : solutions suffisamment diluées pour ne pas avoir de formation d'agrégat, que l'absorbance ne dépasse pas 1 parce que sinon on sature l'appareil

- Attention à ne pas donner l'impression qu'on ne peut faire un titrage que avec un acide fort, ni qu'on peut définir une constante d'acidité que pour un acide faible. Plutôt finir par une partie titrage.
- Astuce : quand on parle des couleurs dire "couleurs complémentaires" pour pas s'embrouiller.
- Pourquoi on n'a pas la concentration de l'eau dans la définition de la constante d'acidité ? Parce que on a fait des approximations