

LC4 : Acides et bases faibles

Alexandre Koessler (Nathan Fourcade)

Niveau : Terminale générale - enseignement de spécialité

Élément imposé

Déterminer une constante d'acidité.

Prérequis

- notions mathématiques : fonction logarithme et équation du second degré
- tableau d'avancement
- équilibre chimique

Expériences

- 🔥 diverses mesures de pH
- 🔥 mesure de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque
- 🔥 mise en évidence de l'effet tampon avec l'acide éthanoïque

Références

Plan

1	Notion d'acidité	3
1.1	pH d'une solution aqueuse	3
1.2	Acide et base de Brønsted	4
1.3	Rôle de l'eau	5
2	Force d'un acide	6
2.1	Réactions totales	6
2.2	Réactions non totales	6
2.3	Optionnel : force d'un acide	8
2.4	Application : détermination d'une constante d'acidité	9
3	Variations du pH	9
3.1	Diagramme de prédominance	9
3.2	Solution tampon	10

Programme

A) Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H ⁺	
Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène H ⁺ : acide et base de Brønsted, couple acide-base, réaction acide-base.	Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène, les couples acide-base mis en jeu et établir l'équation d'une réaction acide-base.
Couples acide-base de l'eau, de l'acide carbonique, d'acides carboxyliques, d'amines.	Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.
Espèce amphotère.	Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.
B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques	
pH et relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard.	Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H ₃ O ⁺ , la valeur du pH de la solution et inversement. <i>Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H₃O⁺, Cl⁻) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H₃O⁺ apporté.</i> Capacité mathématique : Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.
B) Comparer la force des acides et des bases	
Constante d'acidité K _A d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau K _e .	Associer K _A et K _e aux équations de réactions correspondantes. <i>Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.</i>
Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.	Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau. Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté. Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau. <i>Mesurer le pH de solutions d'acide ou de base de concentration donnée pour en déduire le caractère fort ou faible de l'acide ou de la base.</i> Capacité numérique : Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement final d'une transformation, modélisée par la réaction d'un acide sur l'eau. Capacité mathématique : Résoudre une équation du second degré.
Solutions courantes d'acides et de bases.	Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique (H ₃ O ⁺ (aq), Cl ⁻ (aq)), acide nitrique (H ₃ O ⁺ (aq), NO ₃ ⁻ (aq)), acide éthanoïque (CH ₃ COOH(aq)), soude ou hydroxyde de sodium (Na ⁺ (aq), HO ⁻ (aq)), ammoniac (NH ₃ (aq)).
Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante, cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés.	Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base. Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution. Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage. Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de pK _A donné.
Solution tampon.	Citer les propriétés d'une solution tampon.

Introduction

La notion d'acidité est présente dans la vie de tous les jours, celle de pH également. On peut penser aux pluies acides qui détériorent les bâtiments en calcaire, à l'acidité du vinaigre, du citron... On peut alors se demander : quel est le point commun entre ces situations ?

But

L'objectif de la leçon est de comprendre les notions d'espèces acides (basiques), de solutions acides (basiques) puis de comprendre comment quantifier ces notions pour enfin s'en servir expérimentalement (effet tampon, titrages).

1 Notion d'acidité

1.1 pH d'une solution aqueuse

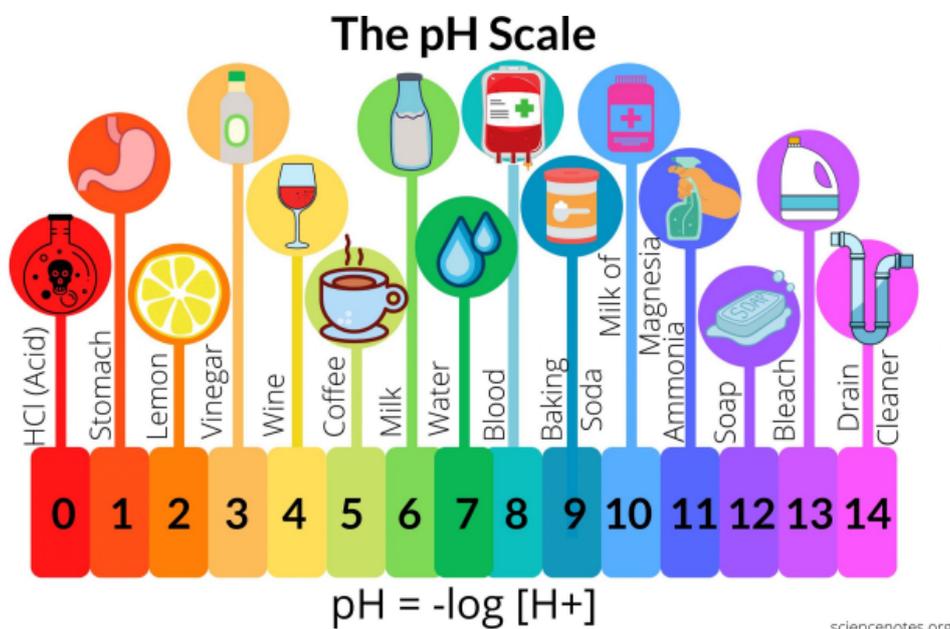
Pour commencer, on va essayer de comparer ce qu'on a comme intuition de l'acidité avec ce qu'on observe en chimie : pour faire une mesure rapide, indicative, on utilise le papier pH. La couleur nous indique l'acidité du liquide que l'on teste. Le pH, ça nous indique l'acidité d'un milieu : un pH bas correspond à un milieu acide, tandis qu'un pH élevé correspond intuitivement à un milieu basique.

Expérience

Divers tests - Yolo

Tester du jus de citron, du vinaigre, de l'eau de javel, eau.

Toutes ces mesures sont qualitatives : on retrouve que le citron c'est acide et le vinaigre aussi. On n'a pas trop la notion de basicité en gastronomie...



En chimie, pour effectuer une mesure précise du pH, on utilise un pH-mètre. A l'aide de cet appareil, on va essayer de trouver l'espèce à l'origine de l'acidité.

🔥 Expérience

Mesures au pH-mètre - Yolo

Mesurer le pH de différentes solutions : HCl (un peu) concentré, NaCl (sel de table), HCl dilué. La solution de HCl est acide.

L'acidité est donc sûrement liée aux ions H^+ ou aux ions Cl^- . Pour comparer, on prend une solution de NaCl à la même concentration. C'est moins acide : c'est donc sûrement dû à H^+ . Pour être sûr, on teste HCl moins concentré : c'est moins acide, il semble que la concentration de H^+ soit responsable de l'acidité.

Dans une solution aqueuse, l'ion H^+ est associé à une molécule d'eau, sous la forme de l'ion H_3O^+ . Cet ion est appelée ion oxonium.

On définit alors le pH, ou potentiel hydrogène par la formule suivante :

Définition

Potentiel hydrogène pH :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (1)$$

avec $[H_3O^+]$ la concentration en ions oxoniums (en mol L^{-1})

⚠ Attention

C'est une échelle logarithmique : cela signifie que lorsqu'on compare des pH à 1 d'écart, ça veut dire que c'est 10 fois plus concentré ! (faire un exemple ; parler de l'échelle de l'intensité sonore en dB ?)

Remarque

Cette expression n'est pas homogène. En toute rigueur on doit écrire :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) \quad (2)$$

de sorte que l'argument du logarithme soit sans dimension. En pratique, on se passe de l'écrire, mais de manière générale il faut garder en tête que les expressions mathématiques en physique-chimie suivent des règles, et notamment celle de l'homogénéité.

On peut appliquer cette notion aux solutions qu'on a testé juste avant.

1.2 Acide et base de Brønsted

La notion d'acidité est devenue quantitative avec l'apport de Brønsted, il a défini les notions d'acides et base de Brønsted.

Définition

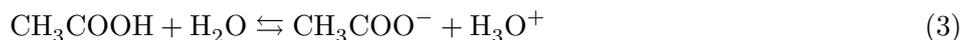
Acide au sens de Brønsted :

Espèce susceptible de céder un proton H^+ . Si on l'ajoute dans une solution, la concentration en ions oxoniums augmente.

Base au sens de Brønsted :

Espèce susceptible d'accepter un proton H^+ . Son ajout dans une solution diminue la concentration en ions oxoniums dans la solution.

Cet échange de proton est un processus que l'on modélise par la réaction acido-basique. C'est une réaction d'échange de proton d'un acide vers une base. Par exemple, dans le cas du vinaigre, l'espèce responsable de l'acidité est l'acide éthanoïque. Lorsqu'on en met dans de l'eau, il se passe la réaction suivante :



Au cours de cette réaction, l'acide éthanoïque cède un proton à l'eau : il joue le rôle d'acide, et l'eau joue le rôle de base. Notons que l'on a représenté une double flèche : la réaction peut avoir lieu dans les 2 sens simultanément.

À chacune de ces espèces, on associe la base ou l'acide conjugué : la base conjuguée de l'acide éthanoïque est CH_3COO^- , et l'acide conjugué de l'eau est H_3O^+ . Un couple formé de l'acide et de sa base est appelé couple acide base. On note ces couples de la manière suivante :



On considère un autre exemple avec l'eau et l'ammoniac :



et les couples sont les suivants :



On remarque ici que l'eau joue le rôle d'acide : en fait, c'est une espèce qui a des propriétés à la fois acide et basique. On dit que c'est une espèce **amphotère**.

1.3 Rôle de l'eau

On voit alors que l'eau peut être à la fois un acide et une base, on définit l'eau comme étant une espèce amphotère ou un ampholyte.

Définition

Espèce amphotère ou ampholyte :

Espèce qui a des propriétés à la fois acide et basique

Enfin, on peut écrire la réaction acide base de l'eau sur elle-même. C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Important

Autoprotolyse de l'eau :

Elle met en jeu les deux couples suivants de l'eau :



et la réaction s'écrit



La constante d'équilibre de cette réaction est $K_e = 10^{-14}$. Elle est donc très peu avancée en faveur de la formation des ions HO^- et H_3O^+ . K_e est nommée **produit ionique de l'eau**.

Par ailleurs, on trouve que pour le l'eau pure à 25 °C, la concentration à l'équilibre en $\text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Le pH de l'eau pure est donc de 7.

↓ Transition

Si une réaction acido-basique peut s'effectuer dans les deux sens, comment prévoir lequel sera favorisé ? Autrement dit, comment déterminer quelles seront les espèces prédominantes dans la solution ?

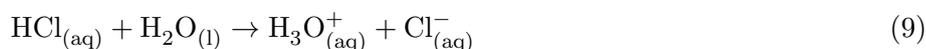
2 Force d'un acide

On caractérise les acides et les bases, et notamment leurs forces, avec leurs réactions avec l'eau : intuitivement, un acide est d'autant plus fort qu'il réagit fortement avec l'eau.

2.1 Réactions totales

Si un acide réagit avec l'eau de manière totale, alors on dit que l'acide est un acide fort.

C'est le cas de l'acide chlorhydrique (constituant des acides gastriques qui permettent la digestion et c'est le même que le HCl du début !). On a la réaction suivante :



On remarque qu'ici la flèche est dans un seul sens. Cela indique que la réaction est totale : la totalité de l'acide chlorhydrique a réagi. On peut alors déterminer le pH de la solution : (on raisonne à volume constant donc on utilisera des concentrations). On a alors le tableau d'avancement suivant :

État	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	→	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
Initial	C_0		solvant		négligé		0
Final	négligeable		solvant		C_0		C_0

On en déduit alors le pH d'une solution d'acide fort :

$$\text{pH} = -\log C_0 \quad (10)$$

De la même manière, si la réaction d'une base dans l'eau est totale, on la dit forte. On peut prendre l'exemple de la soude, qui est notamment utilisée pour faire des savons.

Définition

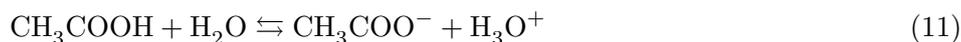
Acide (ou base) fort(e) :

Espèce réagissant quantitativement avec l'eau.

2.2 Réactions non totales

Si les réactions sont non totales avec l'eau, on parle d'acide et de base faible.

Prenons le cas de l'acide acétique (ou acide éthanoïque) présent dans l'alimentation (vinaigre, additif alimentaire) dans les textiles, comme agent de nettoyage. On rappelle son équation acide-base avec l'eau :



Ainsi dans l'eau, il y a coexistence des deux espèces. Cependant, si on attend assez longtemps (ici c'est très rapide) il y a un équilibre. C'est à dire que macroscopiquement les concentrations n'évolue plus : autant d'acide réagit avec l'eau, que de base avec les ions oxoniums. On peut d'ailleurs faire une mesure de pH qui est alors stable.

Remarquons cependant que cela ne signifie pas qu'il ne se passe plus rien : l'équilibre qui a lieu peut être caractérisé de dynamique dans le sens où il y a en permanence la réaction qui se fait dans les deux sens.

Définition

Acide (ou base) faible :

Espèce réagissant non quantitativement avec l'eau.

→ Comment caractériser cet équilibre ?

Pour caractériser l'équilibre on définit une constante d'équilibre : la constante d'acidité K_a . Pour l'acide éthanöique elle est définie de la manière suivante :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \quad (12)$$

Ici on insiste sur trois choses :

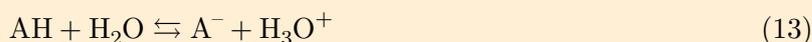
- Elle n'est définie qu'à l'équilibre chimique.
- C'est une constante propre à un couple acido-basique.
- Elle semble dépendre des concentrations, mais en fait non. Car ce sont les concentrations à l'équilibre. En fait c'est elle qui définit les concentrations à l'équilibre. Par contre elle peut dépendre de la température mais ce n'est pas explicite dans la définition.

On peut en plus remarquer que l'on n'a pas rajouté le $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ pour que ce soit un nombre sans dimension (mais cette concentration n'a pas vraiment de sens et n'est à rapprocher avec rien).

Définition

Constante d'acidité :

Constante d'équilibre de la réaction équilibrée d'un acide faible AH dans l'eau :

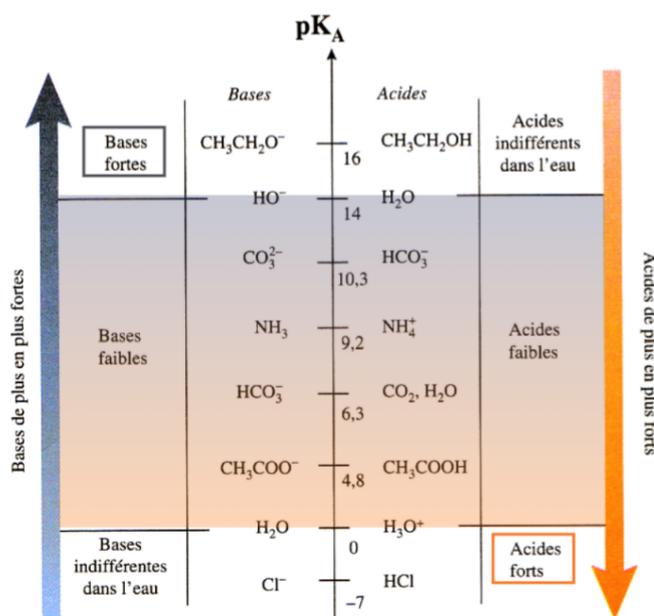


Elle est notée K_a .

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \quad (14)$$

De façon analogue au pH, on introduit une grandeur plus commode pour comparer les acides, le pKa qui est défini comme :

$$\text{pKa} = -\log K_a \quad (15)$$



Avec les définitions précédentes on montre facilement la relation suivante :

Important

Relation d'Henderson :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right) \quad (16)$$

→ **Peut-on alors connaître le pH d'une solution quand on y a introduit un acide faible?**
Continuons notre exemple de l'acide acétique et faisons un tableau d'avancement (on raisonne à volume constant donc on utilisera des concentrations) :

État	CH ₃ COOH	+	H ₂ O	→	H ₃ O ⁺	+	CH ₃ COO ⁻
Initial	C ₀		solvant		négligé		0
Final	C ₀ - x		solvant		x		x

A l'équilibre, on peut calculer la constante de réaction :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{x^2}{C_0 - x} \quad (17)$$

Ainsi, si on connaît la valeur de cette constante d'acidité, on se rends compte que l'on peut réécrire l'équation précédente comme un polynôme que l'on sait résoudre :

$$x^2 + K_a x - K_a C_0 = 0 \quad (18)$$

On ne garde que la solution positive :

$$x = \frac{1}{2} \left(\sqrt{K_a^2 + 4 C_0 K_a} - K_a \right) \quad (19)$$

On peut alors déduire le pH.

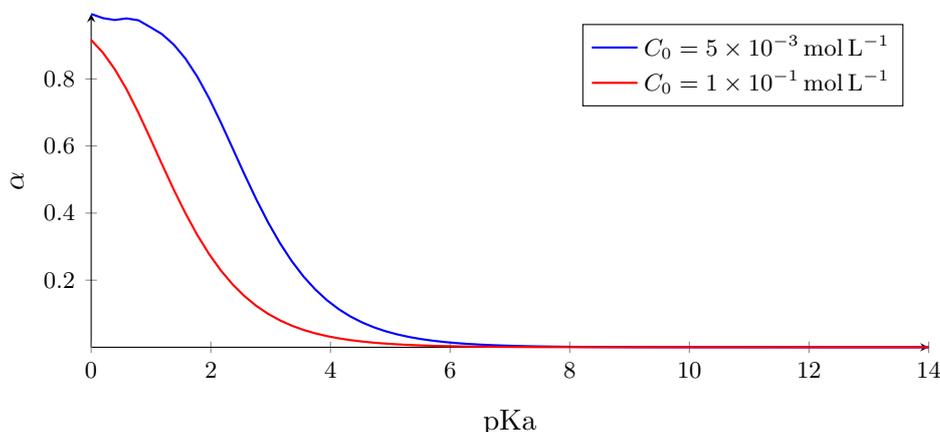
$$\text{pH} = -\log x \quad (20)$$

Remarque

Dans le cas d'un acide fort, cet équilibre existe aussi ! Mais la quantité d'acide restant est négligeable.

2.3 Optionnel : force d'un acide

Si on trace $\alpha = \frac{x}{C_0}$ ce qui correspond au coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau, on remarque que plus le K_a est élevé et plus l'acide se dissocie dans l'eau. Cela correspond à un pKa faible. Donc connaître le pKa c'est connaître la force d'un acide.



Plus le pKa est faible, plus l'acide est fort.

2.4 Application : détermination d'une constante d'acidité

On va appliquer la relation d'Henderson pour déterminer la constante d'acidité de l'acide acétique.

☕ Expérience

Détermination du pKa de l'acide acétique - Un bouquin de lycée

Préparer deux solutions d'acide éthanóique et d'ions éthanóates à des concentrations $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Les placer dans des burettes graduées. Réaliser plusieurs solutions de concentrations différentes, par exemple :

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mL)	25	25	25	25	20	10	5
$V(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ (mL)	5	10	20	25	25	25	25
$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	8.33	7.14	5.56	5	4.44	2.86	1.67
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	1.67	2.86	4.44	5	5.56	7.14	8.33

Mesurer le pH et tracer la régression linéaire $\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$, l'ordonnée à l'origine correspond au pKa. La valeur théorique vaut $\text{pKa} = 4.74$.

On voit de plus, d'après le graphe précédent, que dans tous les cas l'acide est très peu dissocié dans la solution. En effet, pour $\text{pKa} = 4.74$, on a $\alpha \approx 0$ pour toutes les concentrations utilisées dans l'expérience.

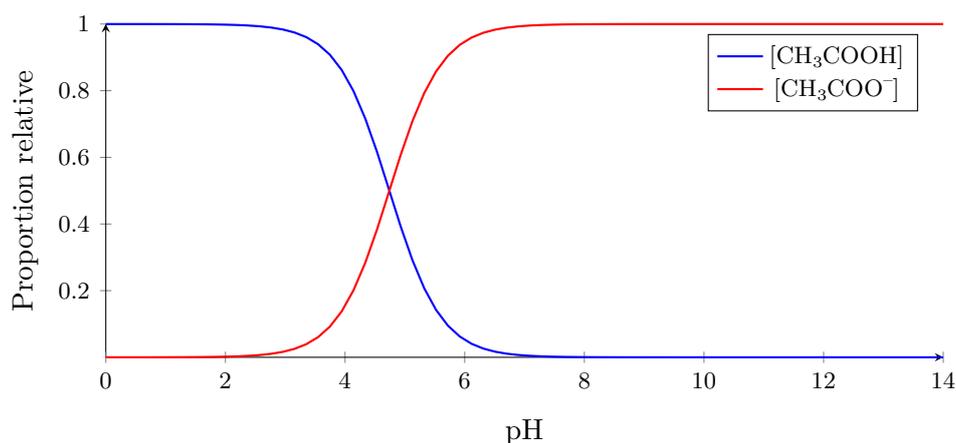
↓ Transition

Utilité : le pH comme indicateur/imposeur(tampon) d'espèces en solution

3 Variations du pH

3.1 Diagramme de prédominance

Si l'on reprend la relation de Henderson qu'on a introduite précédemment, on peut calculer les proportions de base et d'acide d'un couple acido-basique en solution en connaissant le pH de cette solution. La répartition des espèces peut alors être représentées simplement sur le graphe suivant :



On voit alors que la répartition des espèces en solution varie de manière très brutale avec le pH de la solution. Dès lors que le pH de la solution s'éloigne du pKa du couple de plus de 1, on voit qu'une espèce est largement prédominante devant l'autre. Lorsque le pH est supérieur au pKa, c'est la forme basique du couple qui domine et lorsque le pH est inférieur au pKa c'est la forme acide qui domine. Dans l'intervalle compris entre $\text{pKa} - 1$ et $\text{pKa} + 1$, les espèces sont présentes de manière comparable.

3.2 Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution modérée, ou par addition de petites quantités d'acide ou de base. Si on utilise les courbes de distribution $\text{pH} = f(c)$, on voit que c'est le cas lorsque les deux espèces du couple acide/base sont présentes en quantités comparables. L'efficacité d'une solution tampon est donc limitée à l'intervalle de pH $[\text{pK}_a - 1, \text{pK}_a + 1]$. Les milieux biologiques, comme le sang ont intérêt à être tamponnés pour maintenir leur équilibre. Le sang est tamponné par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, efficace autour du pH physiologique 7,4.

Expérience

Test du pouvoir tampon de la solution équimolaire d'acide acétique précédente - Yolo

On la solution dans laquelle l'acide éthanoïque et sa base ont été introduits en quantités égales. Ajout d'une faible quantité d'eau, on mesure le pH et on le compare à sa valeur avant dilution.

Conclusion

Le rôle de la constante d'acidité pour comparer la force d'un acide. Grandeur clef pour comparer différents couples acido-basiques, et comment l'exploiter dans nos choix de réactions de titrages.

Compléments

Questions

- Question ? Réponse
-

Commentaires

-
-