

LC 04 – Acides et bases

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau :

Bibliographie

↗ *LC acides bases*, **Deleuze - Jocteur**

→ Merci

Prérequis

- Notions de pH (collège)
- Tableaux d'avancement
- Constantes de réaction

Expériences

- ☞ Mesures qualitatives de pH
- ☞ Détermination du pK_a de l'acide éthanoïque

Table des matières

| | | |
|----------|---------------------------------------|----------|
| 1 | Acidité | 2 |
| 1.1 | Premières observations | 2 |
| 1.2 | Acides et bases de Bronsted | 2 |
| 2 | Force d'un acide | 3 |
| 2.1 | Réaction totale | 3 |
| 2.2 | Réaction non totale | 3 |
| 2.3 | Échelle d'acidité | 4 |
| 3 | Variations de pH | 5 |
| 3.1 | Diagrammes de prédominance | 6 |
| 3.2 | Solutions tampon | 6 |
| 4 | Questions et commentaires | 8 |
| 4.1 | Questions | 8 |
| 4.2 | Commentaires | 8 |

Introduction

L'acidité est une notion intuitive qui fait partie de notre vocabulaire courant. De l'acidité du jus de citron à l'acidification des océans, on s'est construit une idée plus ou moins précise de ce qu'était un acide. Le but de cette leçon est de clarifier cette notion en utilisant une approche microscopique permettant de comprendre les origines de l'acidité.

1 Acidité

1.1 Premières observations

Comparons notre notion intuitive avec la définition chimique d'un acide :

Mesure d'acides du quotidien au papier pH

On mesure le pH du jus de citron, du vinaigre, eau du robinet, Destop.

On voit donc qu'il y a une certaine correspondance entre ces notions. Pour mieux quantifier cela et pour identifier l'origine microscopique de l'acidité, on va utiliser un outil plus précis : le pH-mètre.

Mesure de l'acidité de différentes solutions au pH mètre.

On mesure le pH de solution de HCl, NaCl puis HCl dilué.

La solution de HCl est acide : quelle est l'espèce responsable de cette propriété ? La solution de NaCl étant neutre ce ne sont pas les ions Cl^- . L'acidité provient donc de la présence d'ions H^+ qu'on appellera protons. Cet ion n'existe pas réellement en solution et s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H_3O^+ . Enfin, le pH diminue lorsqu'on dilue la solution ainsi l'acidité dépend de la concentration en ions H_3O^+ .

On comprend maintenant pourquoi on a défini le pH ou potentiel hydrogène comme échelle d'acidité en posant :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1.1)$$

C'est une grandeur logarithmique permettant de comparer l'acidité relative de différentes solutions. Lorsque le pH augmente d'une unité, la concentration en ions oxonium est multipliée par 10. On fait l'application numérique pour les cas précédents et on compare aux concentrations des solutions dont le pH a été mesuré au pH mètre.

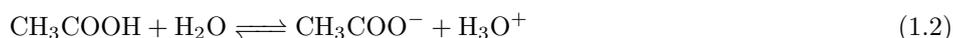
Slide : Échelle de pH : on définit une solution neutre comme étant à $\text{pH} = 7$ ainsi dans de l'eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Les concentrations en ions H_3O^+ et son contre-ion HO^- sont égales. Lorsque $\text{pH} < 7$, la concentration en ions oxonium est plus importante que dans l'eau pure, $\text{pH} > 7$ c'est l'inverse.

1.2 Acides et bases de Bronsted

La notion d'acidité, à la base purement qualitative, est devenue quantitative avec l'introduction de la notion de pH et de la théorie de Bronsted. On définit alors acide et base comme :

- Un acide est une espèce capable de céder un proton. Son ajout dans une solution augmente ainsi la concentration en ions H_3O^+ ce qui fait diminuer le pH.
- Une base est une susceptible d'accepter un proton. Son ajout diminue la concentration en ions oxonium et le pH diminue.

Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle il y a transfert d'un proton d'un acide vers une base. Par exemple lorsque l'on introduit de l'acide éthanoïque (vinaigre) dans l'eau il se passe la réaction suivante :



Au cours de cette réaction l'acide éthanoïque a cédé un proton et a donc réagi en tant qu'acide. L'eau a accepté un proton et a donc réagi en tant que base. On remarque qu'on peut associer une base conjuguée à un acide pour former un couple acide/base. Ici la réaction pouvait se faire dans les deux sens d'où la double flèche. Regardons maintenant l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau :



L'ammoniac a accepté un proton et a réagi en tant que base, l'eau en a cédé un et a donc réagi en tant qu'acide. L'eau est appelée espèce *amphotère* car elle peut réagir à la fois en tant qu'acide et en tant que base. On peut donc comprendre qu'elle puisse réagir sur elle-même selon la réaction suivante appelée autoprotolyse de l'eau :



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

2 Force d'un acide

Pour qualifier un couple acide-base on va étudier sa réaction avec l'eau. Deux cas sont possibles : la réaction est totale, ou non.

2.1 Réaction totale

Si la réaction de l'acide avec l'eau est totale on le qualifie d'acide fort. De même, une base ayant une réaction totale avec l'eau est appelée base forte. L'acide chlorhydrique, principal constituant des acides gastriques permettant la digestion.

| état | HCl | + | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | + | Cl ⁻ |
|------|----------|---|------------------|---|-------------------------------|---|-----------------|
| E.I. | <i>C</i> | | excès | | 0 | | 0 |
| E.F. | 0 | | excès | | <i>C</i> | | <i>C</i> |

Tab. 1 : Tableau d'avancement dans le cas d'un acide fort

Ainsi le calcul du pH est aisé, avec *C* la concentration initiale en acide fort on a :

$$\text{pH} = -\log(C) \quad (2.1)$$

2.2 Réaction non totale

Si la réaction avec l'eau est partielle on parle alors d'acide faible. C'est le cas de l'acide éthanoïque mais également de l'acide carbonique, forme hydratée du dioxyde de carbone :



Dans ce cas là les deux espèces du couple acido-basique coexistent en milieu aqueux. La réaction atteint donc un équilibre et on peut donc lui associer une constante d'équilibre, appelée constante d'acidité K_a . Dans le cas général de la réaction $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]C^\circ} \quad (2.3)$$

Pour la rendre sans dimension on n'oublie pas la concentration standard de référence C° qui est de 1 mole par litre. La réaction n'étant pas totale la valeur de cette constante est généralement faible, c'est pourquoi comme dans le cas de la concentration en ions oxonium on préfère travailler avec son cologarithme :

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (2.4)$$

Avec nos définitions on a donc :

$$\text{p}K_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \quad (2.5)$$

On en déduit la relation *d'Henderson* permettant de relier pH et $\text{p}K_a$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (2.6)$$

La détermination du pH à l'équilibre est plus complexe que dans le cas précédent. Elle nécessite de connaître la concentration en acide faible et sa base conjuguée. Supposons que l'on apporte une concentration C en acide faible.

| état | AH | + | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | + | A ⁻ |
|------|---------|---|------------------|---|-------------------------------|---|----------------|
| E.I. | C | | excès | | 0 | | 0 |
| E.F. | $C - x$ | | excès | | x | | x |

Tab. 2 : Tableau d'avancement dans le cas d'un acide faible

Ainsi on a :

$$K_a = \frac{x^2}{(C - x)C^o} \quad (2.7)$$

que l'on peut ré-écrire comme une équation du second degré en x :

$$x^2 + K_a C^o x - C C^o K_a = 0 \quad (2.8)$$

On ne garde que la solution positive :

$$x = \frac{-K_a C^o + \sqrt{K_a^2 C^o{}^2 + 4 C C^o K_a}}{2} \quad (2.9)$$

2.3 Échelle d'acidité

Comme on l'a vu avec les notions précédentes, la force d'un acide peut se voir comme sa capacité à se dissocier dans l'eau. Pour quantifier cela, on définit le coefficient de dissociation de l'acide comme le rapport entre la quantité d'acide dissocié et la quantité d'acide introduite :

$$\alpha = \frac{-K_a C^o + \sqrt{K_a^2 C^o{}^2 + 4 C C^o K_a}}{2C} \quad (2.10)$$

Ainsi le coefficient de dissociation dépend de la concentration introduite initialement. La grandeur pertinente pour définir la force d'un acide est donc sa constante d'acidité K_a qui ne dépend pas de la situation étudiée. Pour une concentration C fixée on peut tout de même tracer le coefficient de dissociation d'un acide en fonction de son pK_a :

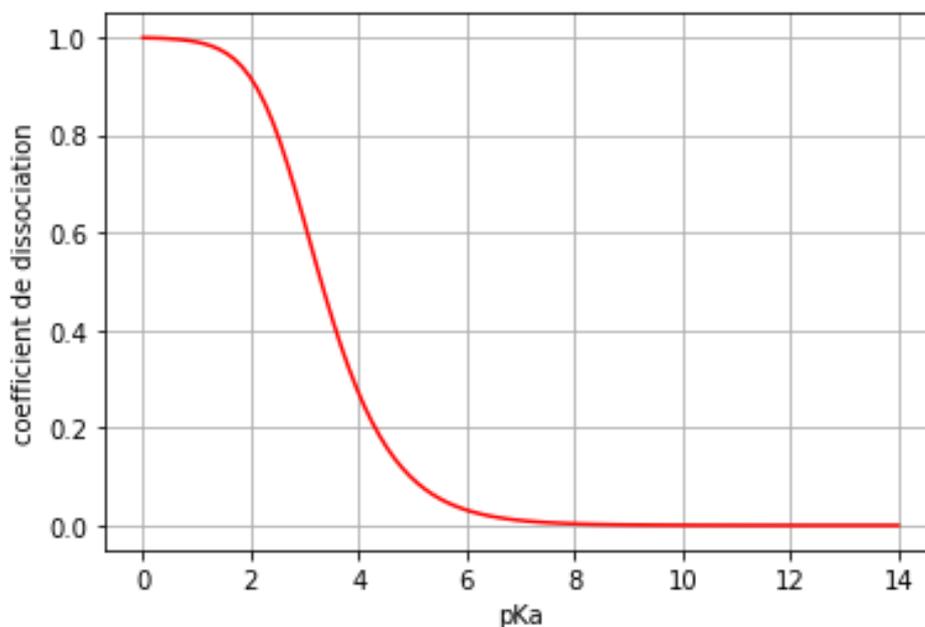
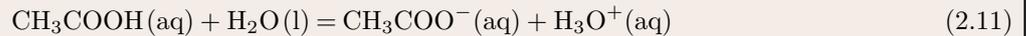


Fig. 1 : Coefficient de dissociation en fonction du pK_a du couple acido basique.

Le pK_a d'un couple acido basique est donc important à connaître et il peut se déterminer expérimentalement. On pourrait utiliser la formule d'Henderson mais on va utiliser la notion introduite de coefficient de dissociation.

☞ Mesure du pK_a de l'acide éthanóïque

☞ On va étudier la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau :



La concentration initiale en acide éthanóïque est C . On définit le taux de dissociation de l'acide comme :

$$\alpha = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{t})]}{C}; \alpha_{\text{eq}} = \frac{C - [\text{CH}_3\text{COOH}(\text{eq})]}{C} \quad (2.12)$$

On a :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ} = \frac{1}{V} \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COOH})C^\circ} \quad (2.13)$$

Ainsi plus le volume est important, plus Q sera faible et ainsi l'équilibre sera déplacé dans le sens direct. Ceci s'appelle la *loi de dilution d'Oswald* (plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié).

On peut réécrire Q en fonction de α :

$$Q = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.14)$$

Et de même :

$$K_a = \frac{C}{C^\circ} \frac{\alpha_{\text{eq}}^2}{1 - \alpha_{\text{eq}}} \quad (2.15)$$

On peut mesurer α_{eq} expérimentalement par conductimétrie. Pour cela on étalonne le conductimètre afin d'avoir une valeur absolue de conductivité. La loi de Kohlrausch nous donne :

$$\sigma = [\text{CH}_3\text{COO}^-]\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + [\text{H}_3\text{O}^+]\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha_{\text{eq}}C(\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (2.16)$$

Ainsi pour chaque concentration C on peut connaître α_{eq} . On pose $R_e = \frac{1 - \alpha_{\text{eq}}}{\alpha_{\text{eq}}^2}$ et on a :

$$pR = pC - pK_a \quad (2.17)$$

L'ordonnée à l'origine nous donne le pK_a et on vérifie également la loi de dilution.

Pour comparer la force de plusieurs acides ou bases il est donc intéressant de les placer sur une échelle de pK_a . On peut remarquer que plus un acide est fort, plus sa base est faible et inversement.

| | | pKa à 25 °C | |
|----------------------------------|--|-------------|------------------------------------|
| Force croissante ↑ de la base | C ₂ H ₅ O ⁻ | 15,9 | C ₂ H ₅ OH |
| | HO ⁻ | 14 | H ₂ O |
| | CO ₃ ⁻ | 10,3 | HCO ₃ ⁻ |
| | NH ₃ | 9,2 | NH ₄ ⁺ |
| | HCO ₃ ⁻ | 6,35 | CO ₂ , H ₂ O |
| | CH ₃ COO ⁻ | 4,8 | CH ₃ COOH |
| | HCOO ⁻ | 3,7 | HCOOH |
| | H ₂ O | 0 | H ₃ O ⁺ |
| | NO ₃ ⁻ | -1,8 | HNO ₃ |
| | Cl ⁻ | -6,3 | HCl |
| | | | Force croissante ↓ de l'acide |

Fig. 2 : Échelle de pK_a pour quelques espèces courantes.

3 Variations de pH

3.1 Diagrammes de prédominance

En reprenant la relation d'Henderson, introduite plus tôt, on peut calculer les proportions de bas et d'acide d'un couple acido-basique en solution en connaissant le pH de cette solution. On représente la répartition des espèces sur la Figure 3 :

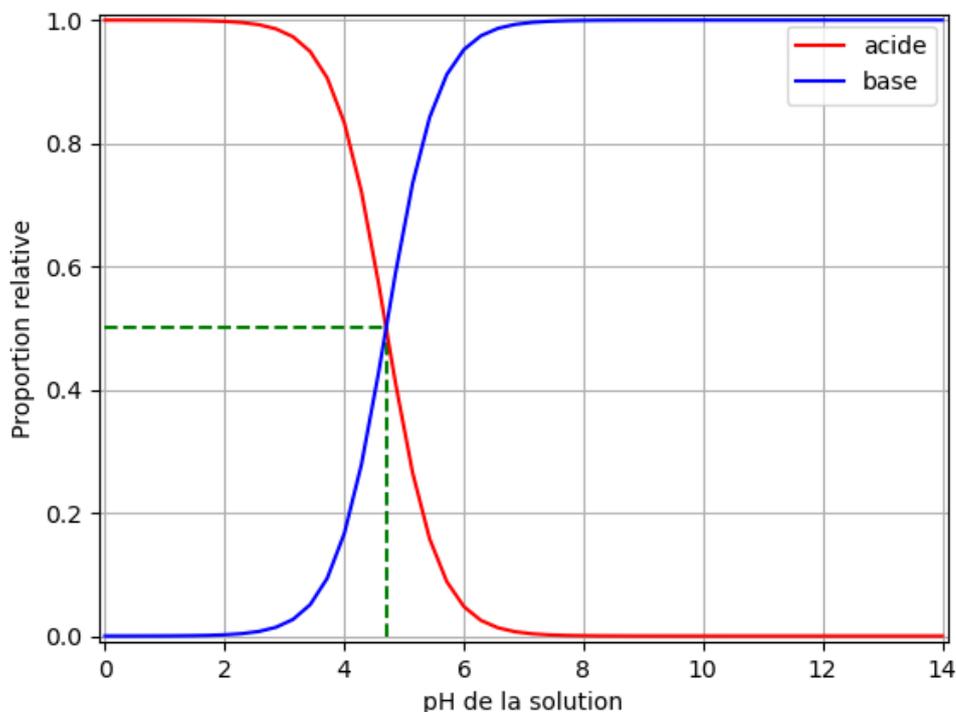


Fig. 3 : Évolution des concentrations d'un couple en fonction du pH

La répartition des espèces varie de manière très brutale avec le pH de la solution. Quand on s'éloigne du pK_a de plus de 1, on voit qu'une espèce est largement prédominante devant l'autre. Lorsque le pH est supérieur au pK_a c'est la forme basique du couple qui domine, lorsque le pH est inférieur au pK_a c'est la forme acide qui domine. Dans l'intervalle $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$, les espèces sont présentes de manière comparable.

On synthétise cette notion avec un diagramme plus simple : le *diagramme de prédominance*. On réexplique les domaines sur ce diagramme. On dessine au tableau celui de l'acide éthanöïque.

Ces diagrammes sont très simples dans le cas d'un couple acido-basique standard mais ils peuvent être plus riches dans certains cas, comme celui des acides alpha-aminés. Ces acides sont des molécules omniprésentes dans le vivant et sont les briques élémentaires des protéines. Ils ont la forme de la Figure 4 :

Ils sont donc engagés dans deux équilibres acido-basiques en solution, celui lié au groupement amine de $pK_a \sim 9$ et celui du groupement carboxyle de $pK_a \sim 2$. On peut tracer le diagramme de prédominance, Figure 5.

On peut obtenir le diagramme de prédominance complet en combinant les deux diagrammes simples.

Le pH sanguin variant entre 7.35 et 7.45, dans le vivant, les acides alpha-aminés sont sous la forme doublement chargée.

3.2 Solutions tampon

Une *solution tampon* est une solution dont le pH varie peu par

- faible dilution,
- faible ajout de base,
- faible ajout d'acide.

C'est le cas lorsque les deux espèces du couple acide/base sont présentes en quantités proches. L'efficacité d'une solution tampon est limitée à l'intervalle de $pH = [pK_a - 1; pK_a + 1]$. 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.

La résistance à la dilution est assurée par des concentrations suffisamment fortes

☞ Test du pouvoir tampon d'une solution équimolaire d'acide acétique

On prépare une solution équimolaire d'acide acétique en introduisant des quantités égales d'acide et de base. On mesure le pH, puis on mesure le pH après ajout d'un peu d'eau distillée. On peut comparer avec ajout de base forte entre une solution tampon et un bécher d'eau distillée.

Conclusion

Dans cette leçon, on a précisé la notion quotidienne d'acidité. L'acidité est liée à l'échange de protons. On mesure donc l'acidité d'une solution à l'aide du pH. La grandeur pertinente pour étudier les réactions acide-base est le $\text{p}K_a$.

Les réactions acides-bases sont très utiles pour les titrages.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-