

LC13 ACIDES, BASES

14 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Programme

Acides et bases	
Constante d'acidité (K_a) ; pKa. Influence du pKa sur la valeur du coefficient de dissociation. Influence de la dilution sur le coefficient de dissociation. Réaction acide-base. Quotient de réaction et constante d'équilibre acide-	<ul style="list-style-type: none">- Exprimer la constante d'acidité d'un acide dans l'eau.- Comparer la force de deux acides faibles à partir de leur pKa.- Prévoir l'influence de la force de l'acide sur la valeur du coefficient de dissociation de deux acides faibles de même concentration.- Prévoir l'influence de la dilution sur la valeur du coefficient de dissociation d'un acide faible.- Écrire l'équation de réaction d'un acide fort ou faible avec une base forte ou faible.- Exprimer puis calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base.

<p>base. Relation de Henderson-Hasselbalch. pH d'une solution aqueuse. Titrages acide-base directs et indirects.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Exprimer puis calculer le quotient de réaction à partir des conditions initiales et prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction acide-base. - Établir la relation de Henderson-Hasselbalch à partir du K_a d'un couple acide/base. - Estimer la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide fort, d'une base forte, d'une solution tampon. - Définir l'équivalence lors d'un titrage. - Choisir un indicateur coloré, le pH à l'équivalence étant connu. - Déterminer le volume à l'équivalence en exploitant une courbe de titrage pH-métrique. - Estimer une valeur approchée de pK_a par analyse d'une courbe de titrage pH-métrique. - Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct. - Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées. - Utiliser un diagramme de distribution des espèces pour exploiter une courbe de titrage impliquant un polyacide ou une polybase. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Proposer un protocole de titrage en déterminant la prise d'essai. - Réaliser un titrage par pH-métrie ou avec un indicateur coloré. <p>Capacité numérique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tracer une courbe de titrage pH-métrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.
--	--

Bibliographie

☞ Nom du bouquin, auteur¹

→ A quoi ser ce livre ?

Prérequis

- Spectre d'absorption/UV visible
- Equations de réactions

Expériences



Table des matières

1	pH, acide et base	3
1.1	pH	3
1.2	Acides et Bases	3
1.3	Cas particulier de l'eau	3
2	Réactions acido-basiques	4
2.1	Définition	4
2.2	Constante d'acidité et prédominance	4
2.3	Force relative des bases et des acides	5

Introduction

On a tous déjà mangé des aliments que nous décrivions comme étant "acides". Je pense en particulier au jus de citron. Mais qu'est ce que ça veut dire qu'être acide exactement ?

pH du quotidien

Tester le pH du coca, du jus de citron, de l'eau du robinet et de l'eau de Javel avec du papier pH.

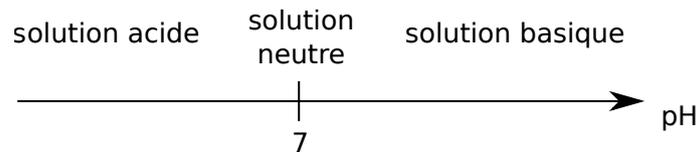
1 pH, acide et base

1.1 pH

Afin de définir l'acidité d'une solution, on a besoin d'une échelle. Cette échelle, on l'appelle le pH et est donnée par :

$$pH = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{c^o} \right) \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Autrement dit, l'acidité d'une solution est caractérisée par sa concentration en ion oxonium. Si une solution a un pH inférieure à 7, elle est dite acide. Autrement, elle est dite basique. Pour $pH=7$, on a une solution neutre, comme pour de l'eau pure par exemple.



1.2 Acides et Bases

On utilise ici la notion de base et d'acide de Bronsted qui est un chimiste danois du XX^{ième} siècle.

Un **acide** est une espèce capable de céder au moins un proton H^+ . Exemple : l'acide acétique $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$. Il y a aussi l'acide chlorhydrique HCl ou encore l'acide sulfurique H_2SO_4 .

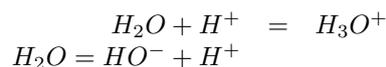
Une **base** est une espèce capable de capter un proton H^+ . Exemple : $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$, ect..

On appelle alors couple acide/base le couple formé d'un acide et de sa base conjuguée. Exemple : CH_3COOH/CH_3COO^- , H_2SO_4/HSO_4^- , ect...

Il existe aussi des espèces qui peuvent être des acides et des bases et c'est ce dont on va parler tout de suite en étudiant le cas de l'eau

1.3 Cas particulier de l'eau

L'eau est un ampholite. Cela signifie qu'elle est à la fois acide dans un couple et base dans l'autre :



En réalité on écrit plutôt la somme de ces 2 équations qui s'appelle l'auto-protolyse de l'eau :



Cette réaction est équilibrée et permet d'introduire le produit ionique de l'eau K_e qu'il faut connaître par coeur :

$$K_e = 10^{-14} = [H_3O^+][HO^-]$$

Si on prend le cas d'une solution neutre : $[H_3O^+] = 10^{-7}$, on trouve $[HO^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$

2 Réactions acido-basiques

2.1 Définition

Une réaction acido-basique est une réaction mettant en jeu l'échange d'un proton entre deux espèces. On peut par exemple écrire la réaction entre l'acide acétique et l'eau :



On ne peut toujours pas avec ce que l'on a dit déterminer quelle forme (acide ou basique) de notre espèce est majoritaire.

2.2 Constante d'acidité et prédominance

Afin de déterminer sous quelle forme notre espèce est présente, on fait appel à la constante d'acidité K_a du couple que l'on souhaite étudié. On utilise plus exactement $pK_a = -\log(K_a)$. Dans ce cas-là, les concentrations de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- sont reliées par :

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

Cette formule permet de tracer le diagramme de prédominance d'une espèce comme l'acide acétique par exemple.

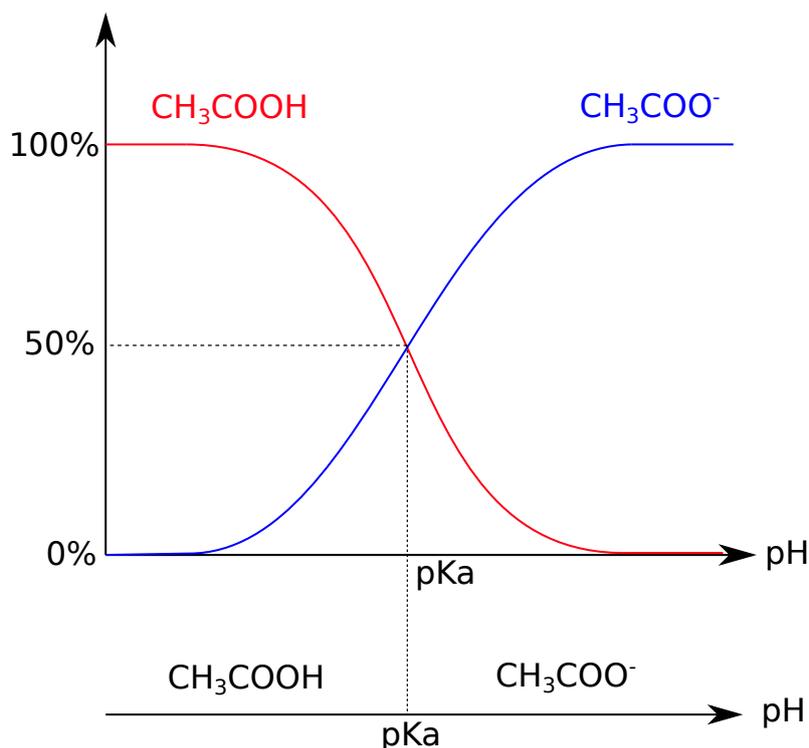


Diagramme de prédominance du BBT

Compliqué niveau temps ?

Le BBT est une espèce chimique qui change de couleur en fonction du pH et pourrait être utilisé par les élèves un jour en TP de chimie. On montre le changement de couleur en direct à la classe.

En préparation, on enregistre au spectroscope le spectre du BBT dans trois solutions différentes : pH=2,7 et 12.

On voit ainsi quelle forme prédomine à quel pH et on rend la notion de domaine de prédominance plus concets.

Ainsi, il est aisé de déterminer le pK_a d'un couple acido-basique si on a à disposition son acide et sa base. En les introduisant en même quantité dans un mélange, on a $[AH] = [A^-]$. Ainsi, on a directement $pH = pK_a$

Détermination du pK_a de l'acide acétique

⚡ ⊖ 2 min

Ben même quantité des deux et pH-mètre.

2.3 Force relative des bases et des acides

Définition : un acide fort est un acide qui réagit quantitativement avec l'eau. De même avec une base forte.

Les acides forts ont un pK_a inférieur à 0 tandis que les bases fortes ont un pK_a supérieur à 14. Quelques exemples :

- Acides forts : acide chlorhydrique, acide sulfurique
- Bases fortes : hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium

Vérification d'une base forte

⚡ ⊖

On met un volume de 10 mL d'acide chlorhydrique à 0.02M dans le même volume d'eau. On s'attend à avoir $pH=2$

Par opposition, un acide faible est un acide qui ne réagit pas quantitativement avec l'eau. De même pour une base faible. Leur pK_a est alors situé entre 0 et 14.

- Acides faibles : acide acétique acide citrique
- Bases faibles : éthanolate, ammoniac ($pK_a=9.7$)

Couple acide/base	Formule	pK_a
eau/ion hydroxyde	H_2O/HO^-	14
ion ammonium/ammoniac	NH_4^+/NH_3	9.2
Acide acétique/ion acétate	CH_3COOH/CH_3COO^-	4.75
Acide fluorhydrique/ion fluorure	HF/F^-	3.17

Plus un acide est fort plus la réaction $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ se fait facilement. Autrement dit, plus un acide est fort plus son K_a est élevé et donc son pK_a est petit. Ainsi, l'acide acétique est plus fort que l'ion ammonium! Par contre, l'ammoniac est une base plus fort que l'ion acétate.

Questions

Différenciation des acides forts. - Fonctionnement mesure de pH. - Méthode de la RP. - Calcul du pH du mélange fait (vous devez connaître ou savoir retrouver rapidement les formules donnant le pH selon le cas où l'on se trouve). - Autre type d'acidité.

Quels sont les types d'acide que vous connaissez ? C'est quoi un acide de Lewis ? C'est quoi un acide d'alcool ? Un élève calcule un pH avec une concentration en mol.m-3, que lui dites vous ? Pourquoi dans les équations des constante d'acidité la concentration de l'eau (le solvant) est 1 ? Le NH3 c'est sous quelle phase aux CNTP ?

standard/référence ? Acide fort ? fonctionnement d'un pH mètre ? Electrode au calomel, couple et équation, nombre d'oxydation du mercure ? relation entre l'enthalpie libre et la constante d'équilibre ? un élève prend un indicateur coloré au hasard et trouve le bon volume équivalent, pourquoi ?

Qu'est ce qu'une électrode combinée ? De quoi est-elle composée ? - Expliquer le principe d'une électrode de verre - Vous avez mis des concentrations dans les constantes d'acidité, quand est ce que l'on ne peut pas ? - Quelle est la définition de l'activité ? Comment calculer une activité ? J'ai parlé de réaction exothermique (dans le programme, ils parlent de sécurité lorsqu'on parle de réaction avec un acide fort) - Quels phénomènes peut-il y avoir quand on met de l'eau dans de l'acide fort ? - Qu'est ce qu'une réaction exothermique ? - Gardez-vous une certaine crédibilité à dire qu'il faut faire attention lorsqu'on manipule des acides forts aux élèves, sachant qu'en réalité ils ne manipuleront pas plus de 0.1 mol/L en lycée (ah?) ? - Les formules de coefficient ne sont pas homogènes (j'ai pas mis les concentrations c0 exprès), pourquoi ? - Comment la constante d'équilibre est-elle reliée à la température ? Pouvez-vous écrire la relation de Van't Hoff ? - Que vaut le produit ionique de l'eau à une température plus élevée ? - Qu'est ce qu'un ph neutre alors quand la température est autre que 25 degrés (plus élevée par exemple) ? La concentration en ions oxonium est-elle plus élevée ou plus faible alors ? - Peut-on définir un produit ionique si je me place dans le solvant acide acétique ? Comment s'écrirait le produit ionique ? - Pourquoi la gamme de variation du pH sanguin Est-elle aussi petite ? - Comment l'organisme fait pour qu'il varie aussi peu ? - Quelle différence entre zwitterion amphotère ampholyte ?

Qu'est-ce que le papier pH ? Quelle est sa couleur dans l'eau de Javel (blanc, ça décolore...) ? Qu'est-ce qu'un indicateur coloré acidobasique (IC = un couple, pas une seule espèce), amplitude d'une zone de virage à relier au pKa de l'IC. Un IC devant s'utiliser en petite quantité, il doit être très coloré (= fort coefficient d'extinction molaire à λ_{max}) Avec une mesure de pH à 0,1 près, quelle est la précision relative sur l'avancement de la réaction de dissociation ? Nature des électrodes ? Expression du potentiel en fonction de pH ? Epaisseur du verre ? Perturbation en milieu très basique ? Intérêt de l'électrode combinée par rapport aux électrodes séparées ? Justifier les limites (qualifiées à tort de « conventionnelles ») du pH entre 0 et 14. A ce sujet, ne pas oublier que dans Ka ou Ke, comme dans toutes les constantes d'équilibre, interviennent les activités des espèces, même si on n'écrit que des concentrations au lycée. Effet de la dilution sur la dissociation d'un acide faible ? Peut-on dissocier totalement un acide faible ? Suite aux différentes valeurs de pH du sang donnés dans la leçon : Comment varie pKe avec la température ? Combien vaut-il à 37 degré ? Le sang est-il acide ou basique ? Pourquoi le sang des veines est-il plus acide que celui des artères ? Critères d'un « bon » tampon ? Qu'est-ce qu'un pseudo tampon ? Exemple ? Rôle du solvant ? A ce sujet, quand on établit une échelle de pKa extrapolée à partir d'étude dans différents solvants, il faut que ce solvant soit amphotère pour avoir une autoprotolyse.

- Pour différencier les acides forts dans l'eau (c'est-à-dire plus forts que H_3O^+) il faut choisir un solvant moins basique que l'eau, par exemple le méthanol (le pKa du couple $CH_3OH_2^+ / CH_3OH$ vaut -2,2). Dans le méthanol, HCl et HNO_3 sont des acides faibles, et sont ainsi différenciés. Inversement, un solvant plus basique que l'eau nivellera davantage les acides.
- Pour un acide fort : $pH = -\log C$, pour une base forte : $pH = 14 + \log C$, acide faible : $pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}pC$, base faible : $pH = \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}pC$
- Acide de Lewis : receveur de doublet
- L'unité utilisée dans la formule est mol/L. je lui fais imaginer un cube de 1m sur 1m en disant que ça contiendrait beaucoup plus d'un litre. $1000L = 1m^3$
- activité d'un solvant toujours égale à 1 ?

- NH_3 gaz dans les CNTP
- "L'état standard de référence correspond, pour un corps pur, à un état d'agrégation le plus stable défini à une température et une pression standard donnés – définis mais fixés arbitrairement."
- L'électrode combinée est une électrode " double ", c'est à dire qu'elle réunit en un seul objet l'ensemble de l'électrode indicatrice en verre et de l'électrode de référence
- Activité définie par $\mu(T, P) = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$. Le calcul change selon le cas (↪ http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_thermodynamique.pdf p.26)
- C'est dangereux de mettre de l'eau dans de l'acide fort (ça peut gicler ?)
- **Attention** : au lycée, il manipule pas des concentration à plus de 0.1 M!
- Diminution du produit ionique de l'eau avec la température
- pH neutre = $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{pK_e}{2}$ donc ça change avec la température. Comme K_e diminue, pK_e augmente et la concentration en ions oxonium augmente donc.
- Zwitterion = une charge - et une charge +
- Amphotère = agit à la fois comme une base et comme un acide
- Un ampholyte est une espèce amphotère
- C'est un papier qui a trempé dans une solution appelée « indicateur universel ». Cet indicateur est un mélange qui contient différents corps ; chacun d'eux réagit à un certain pH en donnant un produit d'une certaine couleur. Par exemple, un indicateur connu est la solution de phénolphthaléine, qui est transparente à $\text{pH} < 7$ (acide) et rose à $\text{pH} > 7$ (basique). Certains indicateurs concernent d'autres « tranches » de pH. En mélangeant plusieurs indicateurs qui se complètent (mais ne réagissent pas entre eux), on obtient une solution qui prend diverses couleurs selon le pH et permet de le mesurer à peu près : c'est un indicateur universel.
- Tant que l'eau de javel est jaune elle est active. Comme elle se périme la couleur disparaît et il ne reste plus rien d'autre que du sel.
- Epaisseur du verre de l'électrode de verre : 0.1mm environ.

Remarques

- En vrai pH c'est $-\log(a(\text{H}^+))$