

LC-32-Acides/bases (CPGE)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

- notion de couple A/B
- échelle de pKa
- diagramme de prédominance
-

Références

- [1] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille acide-base : réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. LMD Chimie. De Boeck, Bruxelles, 3e édition. édition, 2009.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie : tout-en-un PCSI*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2013.
- [4] Elodie Martinand-Lurin and Raymond Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de Boeck, 2012.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Des acides et des bases	2
2.1	Des acides et des bases de Bronsted	2
2.2	Le cas du couple de l'eau	3
2.3	Force d'un acide	5
3	Les réactions acido-basiques	6
3.1	Combinaison de réactions acido-basiques	6
3.2	Suivi pH-métrique : titrage acido-basique	6
3.3	Analyse quantitative de la vitamine C	7

1 Introduction

Remarque

- Pour les première STL, on peut avoir comme élément imposé une solution tampon. On va voir [4] p.182
- pour Tle SPCL : même leçon mais on fait devant eux le titrage colorimétrique et on sort la pH-métrie faite en préparation.
- pour tle SPCL, l'influence du pKa et de la dilution sur le coefficient de dissociation sont abordées en TD/Activité ; si c'est l'élément imposé voir [1] p.141

Introduction pédagogique

Objectifs pour les profs

- Insister sur la relation entre les quantités de matière pour le dosage : c'est à l'équivalence
- penser aux coefficients stoechiométriques pour la relation à l'équivalence
- insister que les réactions qui illustrent les constantes d'équilibre sont celles de l'acide/base avec l'eau!!
- Insister sur la méthode de combinaison linéaire de réaction pour voir les constantes de réaction, cela va être souvent répété dans le cours sur la solubilité, la redox c'est important ça montre pourquoi tabuler les constantes d'acidité c'est cool parce qu'on peut faire toutes les réactions que l'on veut

Objectifs pour les élèves

- Ecrire la constante d'acidité
- écrire l'équation de réaction d'un acide/base
- classer les couples par force d'acidité
- reconnaître une équation qui peut être support d'un titrage
- Utiliser les diagrammes de prédominance pour déterminer si il va y avoir une réaction entre des couples (c'est une première approche vis à vis des diagramme E-pH que les élèves voient en deuxième année)
- Ecrire une équation de titrage
- Repérer l'équivalence
-

Activités pour les élèves

- dosage colorimétrique/conductimétrique
- On pourra doser l'acide phosphorique dans le cas d'une approche documentaire sur le pH sanguin... ?
- dosage de l'acide aspartique (pH-métrie et conductimétrie pour les lycéens ?)

Ce chapitre se propose de rappeler et de compléter les connaissances acquises en terminale par une étude quantitative de l'échange de proton et en déterminant l'état d'équilibre d'un système A/B.

Introduction générale

- Important pour le pH du sang [3] act. documentaire chap. A/B
- industrie : grande quantité d'acide sulfurique produite pour fabriquer des engrais ou des polymères.
- vitamine C
- vinaigre
- destop
- acide aspartique (pas bon pour la santé)

2 Des acides et des bases

2.1 Des acides et des bases de Bronsted

Définition

Un acide est une entité chimique (molécule ou ion) pouvant céder un proton H^+ . On le note AH . Une base est une entité chimique (molécule ou ion) pouvant capter un proton H^+ . On le note A^- . Une couple acido-basique est noté AH/A^- .

Exemples : Acide acétique, ammoniac

Définition

Un polyacide est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H^+

. **Exemples** : Acide phosphorique/ion dihydrogénophosphate/ion hydrogénophosphate/ion phosphate : $H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$

Transition

Comme la majeure partie des réactions se font en milieux aqueux, nous devons nous intéresser à l'espèce particulière qu'est H_2O . L'eau servant de solvant à la plupart des réactions chimiques, son étude particulière est indispensable.

2.2 Le cas du couple de l'eau

On donne les deux couples de l'eau. On donne l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Les espèces à la fois base et acide dans deux couples différents sont nommées amphotères. On définit le produit ionique de l'eau, notée K_e :

$$K_e = [HO^-] [H^+] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ C$$

Remarque

Le produit ionique de l'eau est une constante d'équilibre, il est donc logique que sa valeur dépende de la température et seulement d'elle. Ces variations peuvent être non négligeables : à $37^\circ C$, $pK_e = 1,9$ 10^{-14} et à $100^\circ C$, $pK_e = 3,7$ 10^{-13} .

Définition

On définit le potentiel hydrogène, ou pH, d'une solution la grandeur

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Remarque

Cette relation peut être retournée telle que

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

. C'est quelque chose qu'il faut préciser pour les lycéens.

Attention

On rappelle que la fonction mathématique $\log$, ou $\log_{10}$, correspond au logarithme décimal, ou logarithme en base 10. On a par définition

$$x = \log 10^x = \frac{\ln 10^x}{\ln 10}$$

En règle général, on ne donne jamais le pH avec plus de deux chiffres significatifs. La précision des appareils de mesure est trop faible pour espérer avoir des résultats plus précis.

On constate que si le pH est supérieur à 7, les ions hydroxydes sont majoritaire vis à vis des ions oxonium. On dit alors que la solution est :

- acide si le pH est compris entre 0 et 7
- neutre si le pH est de 7
- basique si le pH est compris entre 7 et 14

L'échelle pH

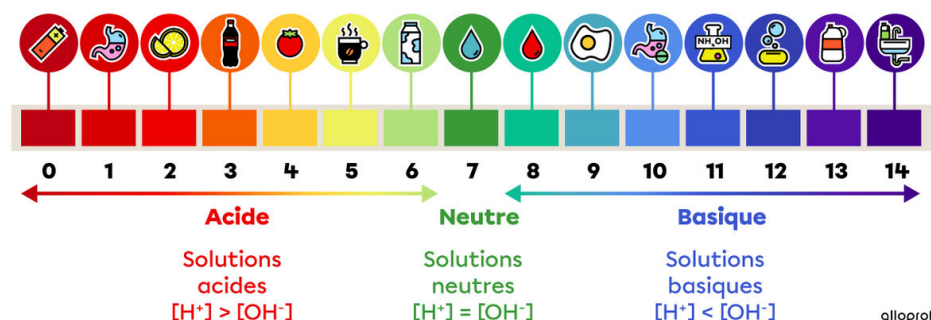


FIGURE 1 – Echelle de pH

Remarque

Pour les solutions aqueuses, on fait l'approximation d'égaliser concentration et activité. Ceci n'est valable que pour des solutions diluées (i.e. des concentrations inférieures à 1 mol/L) car on rappelle que la définition la plus juste est la suivante :

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}^+)$$

De plus, l'IUPAC donne aujourd'hui une définition du pH à partir d'une méthode électrochimique expérimentale. Elle consiste à utiliser la relation de Nernst dans la cellule électrochimique suivante : Électrode de référence | Solution de KCl concentré | Solution X | H₂ | Pt (électrode à hydrogène) À l'aide de mesures de la force électromotrice (notée fem ou f.e.m.) de la cellule avec une solution X et une solution S de référence, on obtient :

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + \frac{(E_{\text{S}} - E_{\text{X}}) F}{RT \ln 10}$$

avec pH(X) : pH de la solution inconnue ; pH(S) : pH tabulé de la solution de référence S ; E_X : f.e.m. de la cellule avec la solution inconnue X ; E_S : f.e.m. de la cellule avec la solution de référence S à la place de la solution X ; F = 96 485 C/mol : constante de Faraday ; R = 8,314 472 J/mol : constante universelle des gaz parfaits ; T : température absolue, en kelvins.

Remarque

Sources [wikipédia](#) Comment expliquer les bornes de pH de l'eau ? Pour des acides forts en solution aqueuse à des concentrations supérieures à 1 mol/kg, l'approximation précédente n'est plus valable : il faut se ramener à la définition $\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$ où l'activité des ions oxonium $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ tend vers 1 quand la concentration augmente, soit un pH qui tend vers 0⁺.

De même pour des bases fortes en solution aqueuse à des concentrations supérieures à 1 mol/kg, l'activité des ions hydroxyde HO⁻ tend vers 1 ; or, par définition de K_e, produit ionique de l'eau valant 10⁻¹⁴ à 25°C, on a $K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{HO}^-)$ donc (H₃O⁺) ne peut être inférieure à K_e, soit un pH qui tend vers 14 quand la concentration en base forte augmente.

Ceci n'est vrai que lorsque le solvant (ici l'eau) reste très majoritaire par rapport aux autres espèces. Dans le cas de solutions très concentrées, ceci n'est plus vrai, et des pH extrêmes peuvent être observés, comme il sera précisé plus loin.

On peut alors définir le pH de différentes solutions du quotidien en fonction de la concentration en ions hydroxyde.

Transition

On voit ici que l'on peut comparer l'acidité de solution puisqu'elles n'ont pas le même pH, cependant comment peut-on quantifier ces différentes d'acidité ? Pour cela on utilise une constante dite d'acidité que l'on va définir.

Echelle des pKa généralisée en chimie organique

	BASES	pKa	ACIDES
pKa > 50	organométalliques RMgX BuLi		RH alcanes
~ 40	hydrures H^- NaH LiH		H_2 dihydrogène
~ 35	amidiure (LDA) $\text{R}-\text{NH}^-$		$\text{R}-\text{NH}_2$ amine
> 15	$\text{R}-\text{NH}^-$		$\text{R}-\text{NH}_2$ amide
20	énolate $\text{R}-\text{C}^-=\text{O}$		$\text{R}-\text{C}=\text{O}$ carbonyle
15-18	alcolate $\text{R}-\text{O}^-$		$\text{R}-\text{OH}$ alcool
14	HO^-		H_2O
13	thiolate $\text{R}-\text{S}^-$		$\text{R}-\text{SH}$ thiol
10	phénolate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ phénol
9-10	amine $\text{R}-\text{NH}_2$		$\text{R}-\text{NH}_3^+$ ion ammonium
9 & 13	énolate de dicétone, diester $\text{CH}_2^--\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2^-$		H en α de 2 groupes électroattracteurs
5,2	pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ion pyridinium
3 & 5	carboxylate $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$		$\text{R}-\text{COOH}$ acide carboxylique
0	H_2O		H_3O^+
-0,5	amide $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$		$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_3^+$
-2 & -4	alcool $\text{R}-\text{OH}$		$\text{R}-\text{OH}_2^+$ ion alkylloxonium
-6 & -10	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}$		$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}$ $\text{Z} = -\text{OH}, -\text{OR}', -\text{R}', -\text{NH}_2$

espèces qui existent dans l'eau

FIGURE 2 – Echelle acide/base

2.3 Force d'un acide

Définition

La constante d'acidité est la constante de réaction de la réaction d'un acide sur l'eau en solution aqueuse. Elle est notée K_a .

On donne l'exemple de l'acide éthanoïque. On définit alors

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

qu'il faut savoir retourner de la même manière.

À l'aide des règles de calcul du logarithme, on a immédiatement en prenant le logarithme décimal de la définition du K_a

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

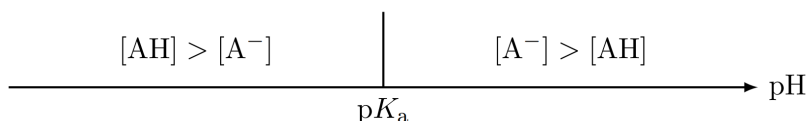
. C'est la relation d'Henderson.

Remarque

On fait le calcul pour les lycéens.

On utilise généralement les $\text{p}K_a$ parce que l'on manipule des nombres plus agréables que des puissances de 10. On peut facilement alors construire un échelle de $\text{p}K_a$.

On donne les zones de bases/acides forts, de base/acide faibles et de base/acide indifférents. Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau, il ne peut pas exister dans l'eau.



Dans l'échelle de pK_a : alcool/hydroxyde/ammoniac/ac. éthanoïque/eau/HCl et la vitamine C on prend les exemples de maxime.

On peut comparer la force des acides et des bases de cette façon.

Intéressons nous à la proportion d'acide et de base d'un couple dans en fonction du pH de la solution. On utilise le programme d'**Eduscol** pour tracer les courbes de distribution. ON montre donc que pH = pK_a on a autant de l'un que de l'autre. On amène les diagrammes de prédominance.

On peut définir, en solution aqueuse, le diagramme de prédominance d'un couple acidobasique en fonction du pH.

On place en particulier le point $pK_a = pH$ grâce à la relation d'Henderson.

Remarque

: Il s'agit bien d'une notion de prédominance, au sens où pour tout pH, l'équilibre chimique impose la coexistence des deux formes du couples. Toutefois, dans la zone de pH en dehors de la zone pK_a+1 et pK_a-1, il y a au minimum un facteur 10 entre les concentrations. En dehors de cette zone, on peut considérer que seule l'espèce majoritaire est effectivement présente.

On peut faire le diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque/ ammoniac/ vitamine C/eau.

Si deux espèces possèdent des domaines disjoints alors il peut y avoir une réaction acido-basique.

3 Les réactions acido-basiques

3.1 Combinaison de réactions acido-basiques

On donne l'exemple de l'acide éthanoïque/ ammoniac et de la vitamine C.

Lors de la réaction acido-basique, on va y avoir une évolution du pH de la solution. Puisque d'après la relation d'Henderson, le pH dépend de la concentration des deux espèces du couple. Cependant lors de l'ajout d'un réactif l'une des deux espèces va être consommée !

Transition

On peut suivre cette évolution de pH dans un cadre très particulier où l'on contrôle la quantité d'un des réactifs pour modifier progressivement le pH : c'est le principe d'un titrage pH-métrique.

3.2 Suivi pH-métrique : titrage acido-basique

Remarque

Les notions de dosage et de titrage sont vu plus tôt dans le programme de MPSI lorsqu'ils voient les réactions chimiques.

Définition

Un dosage (ou un titrage) d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution considérée.

Pour réaliser un titrage, on doit avoir une réaction :

- unique
- totale
- rapide

Les réactions acido-basique respectent tout cela.

On veut titrer ici la vitamine C dans un cachet. On va titrer l'acidité de l'acide ascorbique. On donne l'équation de réaction. On donne sa constante d'équilibre $pKa = 9.9$. On a le K_a de l'acide ascorbique à 4.1 et 11.8.

Manip' : titrage de la vitamine C

[2] p.401

Transition

Maintenant que l'on a l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé. Comment on interprète cette courbe ? comment on revient à la concentration de vitamine C dans le cachet ?

Lorsque l'on a consommé l'intégralité de l'acide on ajoute alors de la soude qui n'est pas consommé, ce qui explique le saut de pH et la forte augmentation de ce dernier. C'est donc en repérant ce saut de pH que l'on repère ce qu'on appelle l'équivalence.

Définition

On dit qu'il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques. Le repérage de l'équivalence permet de déterminer la quantité de matière du réactif à doser.

C'est ainsi que l'on obtient le relation à l'équivalence suivante :

$$\frac{n_c}{\nu_c} = \frac{n_t}{\nu_t}$$

Attention, il ne faut pas oublier les coefficients stoechiométriques dans la relation dans des cas plus compliqué on aura pas des coefficients de 1. Il faut prendre l'habitude tout de suite.

3.3 Analyse quantitative de la vitamine C

On donne la masse de vitamine C et on donne l'incertitude (voir la leçon sur les incertitudes et spécifiquement sur les incertitudes de type B).

BO

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4.1. Réactions acide-base et de précipitation	
Réactions acido-basiques - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion	Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH...) et des observations expérimentales.

36

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

Physique-chimie MPSI

hydrogénocarbonate, l'ammoniac.	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
Réactions de dissolution ou de précipitation - constante de l'équation de dissolution,	

FIGURE 3 – BO MPSI