

Résumé: acides et bases en solutions aqueuses

Définitions de Bronsted:

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ , appelé aussi ion hydrogène.

Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

Un acide et sa base conjugués constituent un **couple acide/base** noté AH / A^- ou BH^+ / B

On peut associer à un couple acide/base une **demi-équation chimique** :

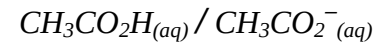
$$\begin{array}{ccc} AH / A^- & & AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \\ \rightleftharpoons & & \\ BH^+ / B & & BH^+ \rightleftharpoons B + H^+ \end{array}$$

Une réaction acido-basique correspond à un **transfert de proton H^+** entre l'acide AH d'un couple et la base B d'un autre couple :

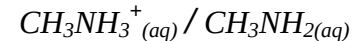


Exemples :

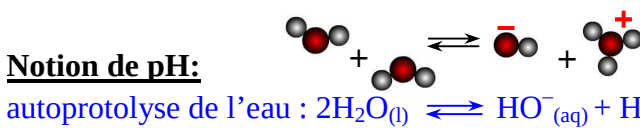
Tous les **acides carboxyliques** sont des acides faibles $\rightarrow$ acide éthanoïque



Toutes les **amines** sont de bases faibles $\rightarrow$ méthylamine = base du couple



Réaction entre l'acide éthanoïque et la méthylamine : $CH_3CO_2H_{(aq)} + CH_3NH_{2(aq)} \rightleftharpoons CH_3CO_2^-_{(aq)} + CH_3NH_3^+_{(aq)}$



$$K_e = [H_3O^+_{(aq)}] \times [HO^-_{(aq)}] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

pH = $-\log[H_3O^+]$ $\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$ avec $[H_3O^+]$ en $mol.L^{-1}$ et pH sans unité **si $[H_3O^+]$ $\nearrow$ le pH $\searrow$**

Incertitude de mesure: Un pHmètre étalonné donne une mesure de pH à 0,1 unité près.

Lorsqu'on calcule la concentration d'une espèce chimique à partir d'une mesure de pH, il faut donc se limiter à deux chiffres significatifs.

On peut classer les solutions aqueuses en 3 catégories:

- acide** si $[H_3O^+] > [HO^-] \Leftrightarrow pH < 7,0$
- neutre** si $[H_3O^+] = [HO^-] \Leftrightarrow pH = 7,0$
- basique** si $[H_3O^+] < [HO^-] \Leftrightarrow pH > 7,0$

Réaction totale ou équilibre chimique?

Une réaction est **totale** si, en fin de réaction, le réactif limitant a totalement disparu.

Une réaction est **réversible** (ou **limitée**) si, dans l'état final (qui est atteint lorsque les quantités de réactifs n'évoluent plus), les réactifs et les produits sont présents simultanément.

On a alors atteint un état d'équilibre pour lequel les 2 réactions directe et inverse $\rightleftharpoons$ se font simultanément.

C'est un équilibre dynamique car **les réactifs ne s'arrêtent pas de réagir** selon la réaction directe $\rightarrow$ mais ils se reforment en permanence par la réaction inverse $\leftarrow$.

L'**avancement final** $x_f = x_{eq}$ est toujours inférieur ou égal à la valeur x_{max} qui serait atteinte si la réaction était totale.

taux d'avancement τ de la réaction à l'équilibre $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ $\tau=1 \Leftrightarrow$ réaction totale $\tau < 1 \Leftrightarrow$ réaction réversible

Exercice : Une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$ a un pH = 2,9.

Montrer que l'acide éthanoïque est un **acide faible** $\Leftrightarrow$ il réagit avec l'eau de façon réversible (ou limitée).

On pourra faire un tableau d'avancement en raisonnant sur un volume de solution $V=100mL$.

$$n_0(CH_3CO_2H) = C_0 \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,100 = 1,0 \cdot 10^{-3} mol$$

	$CH_3CO_2H_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$CH_3CO_2^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
état initial $x=0$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	solvant		0	0
état intermédiaire x	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$	/		x	x
état final $x_f = 1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	/		$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

La mesure de pH a permis de déterminer $x_f = n(H_3O^+) = V \times 10^{-pH} = 0,100 \times 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-4} mol$

Si la réaction avait été totale, l'avancement aurait atteint la valeur $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-3} mol$

On en déduit $\tau = x_f / x_{max} = 1,3 \cdot 10^{-4} / 1,0 \cdot 10^{-3} = 0,13$ soit 13% des molécules qui se sont ionisées.

Autre méthode: Si la réaction était totale, on aurait $[H_3O^+] = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 2,0$

Or on a mesuré $pH = 2,9$ donc la réaction est réversible.

Acides forts:

Certains acides tels HCl (acide chlorhydrique), HNO₃ (acide nitrique), H₂SO₄ (acide sulfurique) sont qualifiés de **forts**: ils réagissent **totale**ment avec l'eau donc $\tau_{eq} = 1$ et le pK_A ne peut être défini.

Un acide fort ne peut pas exister dans l'eau car il est plus fort que H₃O⁺_(aq).

Leur base conjuguée est un ion indifférent (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) dont les propriétés basiques ne peuvent être mises en évidence dans l'eau (ils ne réagissent pas avec l'eau).

Solution aqueuse d'un acide fort de concentration C_A : [H₃O⁺_(aq)] = C_A ⇔ **pH = -log C_A**

Bases fortes:

L'hydroxyde de sodium NaOH_(s) ou l'hydroxyde de potassium KOH_(s) sont des solides cristallins ioniques très solubles dans l'eau, dont la dissolution conduit à la séparation des ions basiques HO⁻_(aq) et des ions spectateurs K⁺_(aq) ou Na⁺_(aq). On a l'habitude de dire que ce sont des bases fortes, mais en réalité c'est leur dissolution dans l'eau qui leur fait libérer la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau: l'ion HO⁻_(aq).

Solution aqueuse d'une base forte de concentration C_B : [HO⁻_(aq)] = C_B ⇔ **pH = 14 + log C_B**

Exercice : Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹. (3,0)

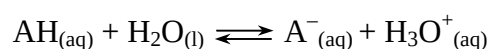
Même question pour une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹. (11,0)

Couples acide/base faibles:

Soit un couple acide faible/base faible noté AH/A⁻.

L'acide du couple réagit avec l'eau selon la réaction d'équation:

On peut montrer que les concentrations des espèces présentes en solution ne sont pas indépendantes les unes des autres mais respectent la relation:



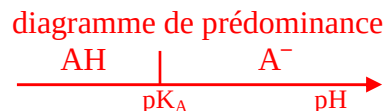
$$\frac{[A^{-}_{(aq)}] \times [H_3O^{+}_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}] \times 1} = K_A \quad (*)$$

K_A est une constante pour un couple donné, appelée **constante d'acidité** de ce couple.

La concentration de l'eau est arbitrairement remplacée par 1 dans l'expression de la constante d'acidité K_A qui est une grandeur sans unité, bien que les concentrations s'expriment en mol.L⁻¹ !

La relation (*) est équivalente à: $pH = pK_A + \log \frac{[A^{-}_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]}$ avec

$$K_A = 10^{-pK_A}$$
$$pK_A = -\log K_A$$



Exercice : Calculer, en utilisant les résultats de l'exo page 1, le K_A et le pK_A du couple CH₃CO₂H / CH₃CO₂⁻

Force d'un acide (faible): Pour une même concentration en soluté apporté, un acide faible AH est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton.

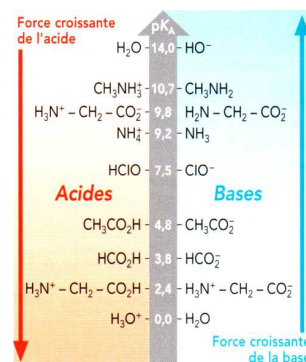
Donc l'équilibre chimique AH_(aq) + H₂O_(l) ⇌ A⁻_(aq) + H₃O⁺_(aq) est davantage déplacé vers la droite ⇒ K_A grand et pK_A petit

Une base faible A⁻ est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton.

On peut montrer que plus l'acide d'un couple est fort, plus sa base conjuguée est faible. Le K_A du couple est grand tandis que le pK_A est petit.

L'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est l'**ion oxonium** H₃O⁺_(aq).

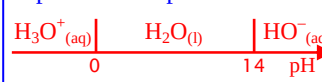
La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est l'**ion hydroxyde** HO⁻_(aq).



Les solutions tampon sont des solutions dont le pH ne varie que très peu par dilution, ou lorsqu'on ajoute des quantités modérées d'acide ou de base.

Elles sont constituées par un mélange en proportions voisines d'un acide faible AH_(aq) et de sa base conjuguée A⁻_(aq). Le pH obtenu est voisin du pK_A du couple AH_(aq)/A⁻_(aq)

diagramme de prédominance pour les couples de l'eau



Exercice : Comment préparer 100mL d'une solution tampon de pH=9,2 ? même question pour un pH=9,0 ?

> Le couple NH₄⁺ / NH₃ qui a un pK_A = 9,2 convient pour préparer ces 2 solutions tampon. On utilisera des solutions aqueuses de NH₃ et de NH₄Cl de mêmes concentrations, par exemple c = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹.

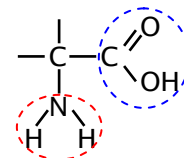
> On mélange 50mL de sol. aq. de NH₃ et 50mL de sol. aq. de NH₄Cl → 100mL d'une sol. tampon de pH=9,2.

> $pH = pK_A + \log \frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$ avec pH=9,0 et pK_A=9,2 ⇒ $\frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]} = 10^{pH - pK_A} = 10^{-0,2} = 0,63$.

En notant V_A le volume de sol. aq. de NH₄Cl, et V_B le volume de sol. aq. de NH₃ nécessaires, on peut écrire :

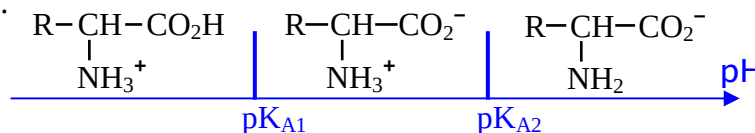
$V_B/V_A = 0,63$ et $V_B + V_A = 100mL$ ⇒ $V_B = 0,63 \times V_A$ donc $(0,63 \times V_A) + V_A = 100mL$ ⇒ $V_A = 61mL$ et $V_B = 39mL$.

Acides α -aminés: ils possèdent un groupe caractéristique carboxyle (contenant le C n°1) et un groupe amine primaire sur le C voisin n°2 (noté α)



Ce sont des ampholytes $\Rightarrow$ en solution aqueuse, ils existent essentiellement sous forme d'ions dipolaires appelés "**amphions**" ou "**zwitterions**".

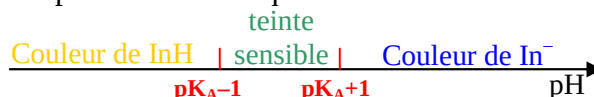
ampholyte = substance pouvant se comporter à la fois comme un acide et une base.
L'adjectif associé est amphotère.



Les **indicateurs colorés** sont des acides faibles ou des bases faibles dont les formes acides InH et basique In^- conjuguées présentent des couleurs différentes en solution aqueuse.

Exemple: pour le bleu de bromothymol (BBT) la forme acide $\text{InH}_{(\text{aq})}$ a une couleur jaune tandis que la forme basique $\text{In}^-_{(\text{aq})}$ a une couleur bleue. Lorsque ces deux espèces sont présentes dans la même solution avec des concentrations voisines, le mélange de ces deux couleurs apparaît vert : on l'appelle la **teinte sensible**. Une espèce colorée impose sa couleur si elle est au moins 10 fois plus concentrée que l'autre.

Le pK_A du couple InH/In^- est voisin de 7 donc la zone de virage est comprise entre $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=8$ environ



- Conditions de bonne utilisation d'un indicateur coloré lors d'un titrage acido-basique :
- * sa zone de virage doit contenir le pH à l'équivalence
 - * il doit être utilisé en petite quantité (juste assez pour observer sa coloration) pour ne pas fausser le dosage.

Titrages acido-basiques

Un **dosage** a pour but de déterminer la conc. molaire d'une espèce chimique A présente dans une solution.

- Un dosage par **titrage** de l'espèce A consiste à la faire réagir avec une espèce titrante B jusqu'à ce que ces deux réactifs aient été **apportés en proportions stœchiométriques**: on a alors atteint l'**équivalence**, et on change de réactif limitant.

Ainsi pour la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ on a **à l'équivalence** :
Les quantités de réactifs peuvent alors être considérées comme nulles.

$$\frac{n(B)_{\text{apporté}}}{b} = \frac{n(A)_{\text{à doser}}}{a}$$

Si on effectue le titrage d'une prise d'essai de volume V_A d'une solution contenant l'espèce chimique A à la concentration inconnue C_A , par une solution contenant l'espèce titrante B à la concentration C_B connue.

À l'équivalence, le volume de solution titrante ajouté est V_{Beq} qui vérifie la relation :

$$\frac{V_{\text{Beq}} \times C_B}{b} = \frac{V_A \times C_A}{a}$$

La réaction de titrage peut être considérée comme totale.

Elle doit présenter un caractère physique, appelé **observable**, qui varie au cours du titrage et qui présente une particularité notable à l'équivalence (titrage colorimétrique, conductimétrique, pH-métrie, ...)

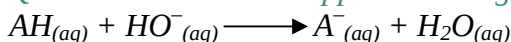
Exercice :

On prépare une solution S en introduisant un comprimé d'aspirine dans 100mL d'eau.

On dose ensuite un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution S avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On obtient la courbe de variation de pH ci-contre.

Quelle est la réaction support du titrage?



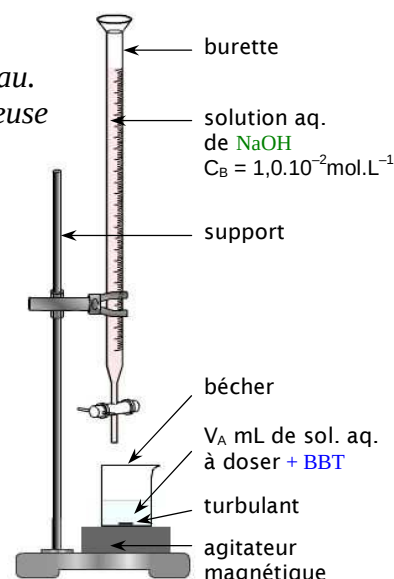
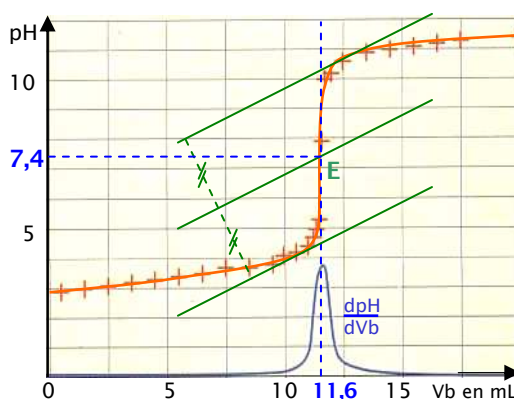
Déterminer V_{Beq} :

La méthode des tangentes ou le max de la courbe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$ conduit à $V_{\text{Beq}} = 11,6 \text{ mL}$

En déduire le nombre de mol d'aspirine, noté AH, présent dans un comprimé.

On peut donc écrire : $C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{Beq}}$

$C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 11,6 \cdot 10^{-3} / 20,0 \cdot 10^{-3} = 5,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $n(\text{AH}) = C_A \times V_A = 5,80 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de AH dans la prise d'essai de volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$. Donc pour la solution initiale $5 \times 1,16 \cdot 10^{-5} = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$



- Les réactions entre un acide (ou une base) **faible** et l'eau, ainsi que l'autoprotolyse de l'eau, sont **limitées**. Toutes les autres réactions acido-basiques sont **totales**, ou considérées comme totales (équilibre fortement déplacé vers la droite (sens direct)).