

Chimie Analytique I: Chapitre 6

Théorie des acides-bases

6.1 Définitions

Préambule. En solution aqueuse, la théorie de Brønsted-Lowry (DK et UK, 1923) est très appropriée pour traiter des réactions entre acides et bases.

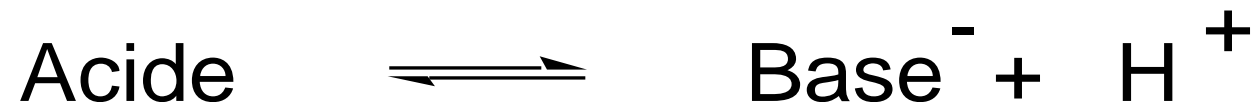
Un **acide** de Brønsted est une espèce capable de céder des protons H^+ (à une substance capable de les accepter.). La force d'un acide est une mesure de sa tendance à céder un proton. Une **base conjuguée** est l'espèce formée lorsqu' un acide perd un proton.

Un acide est un donneur de protons

Une **base** de Brönsted est une espèce capable d'accepter des protons fournis par une substance capable d'en donner. La force d'une base est une mesure de sa tendance à accepter un proton. Un **acide conjugué** est l'espèce formée lorsqu'une base accepte un proton.

Une base est un accepteur de protons

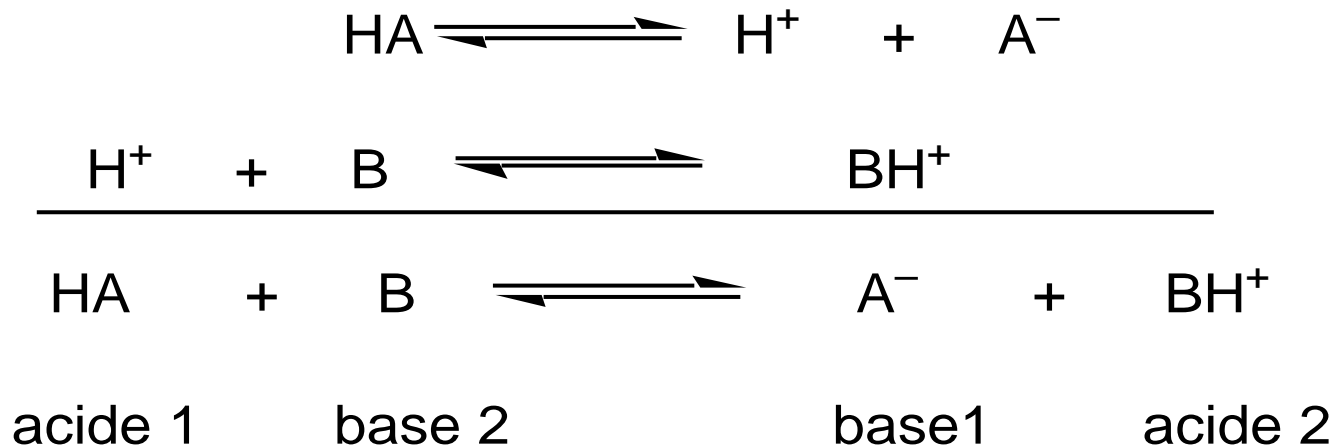
on constate que chaque acide qui a cédé un proton devient une base, et une base qui a accepté un proton est devenu un acide capable de céder un proton. **Tout est équilibre!**



Il faut noter que les acides et les bases peuvent tous deux être des molécules soit neutres, soit cationiques ou soit anioniques. Par convention néanmoins, on aura tendance à symboliser un acide par HA (et donc neutre), une base par B⁻

6.3 Réaction de neutralisation

Une réaction acido-basique consiste toujours en un transfert de proton d'une base à une autre base selon l'équation générale
(Réaction de neutralisation)



La position de l'équilibre dépend de la **force relative** des acides et des bases en présence. Afin de quantifier la force d'un acide ou d'une base, il faut définir un système de référence. Comme référence, on utilise le solvant qui est le plus souvent utilisé: l'eau.

6.3 Les solvants: systèmes de référence

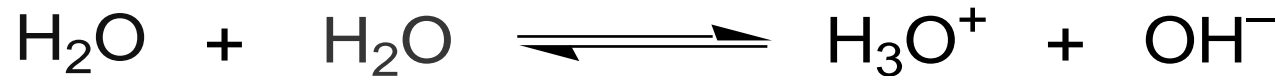
Définitions

Solvants protiques: solvants capables soit de donner soit d'accepter des protons. Ils sont capables **d'autoprotolyse** (échange de protons entre les molécules d'une même substance).

Solvants aprotiques: solvants qui ne peuvent pas participer à un échange de protons, ils sont totalement **inertes** face aux réactions acido-basiques: p.ex. hydrocarbures; solvants halogénés; éthers.

6.4 Autoprotolyse de l'eau (et autres solvants)

En chimie analytique, on travaille le plus souvent en solution aqueuse. Afin de décrire les transferts de protons, il convient de décrire l'autoprotolyse de l'eau. Une molécule d'eau agit comme acide et l'autre comme base selon l'équation:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g/l}}{18.02\text{g/mol}} = 55.49\text{M}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_a [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$-\log$ = fonction p

$$\text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH}$$

K_a est le produit ionique de l'eau⁵

T (°C)	K_e	p K_e
0	$0.114 \cdot 10^{-14}$	14.94
25	$1.01 \cdot 10^{-14}$	14.00
50	$5.47 \cdot 10^{-14}$	13.26
100	$49 \cdot 10^{-14}$	12.30

Note: formellement, on ne peut pas prendre le logarithme d'une valeur possédant des unités. Par conséquent on devrait en principe multiplier par l'inverse des unités avant de prendre le logarithme négatif. Dans le cas de K_e , il faudrait donc multiplier par $l^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.

6.4 Autoprotolyse de l'eau (cntd)

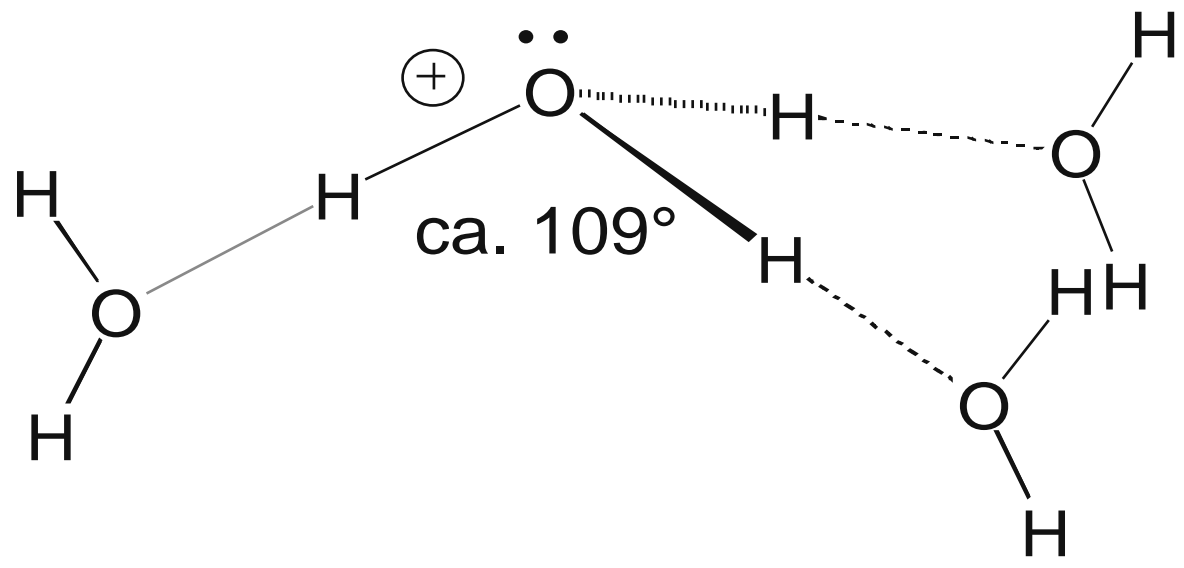
Dans l'eau, toute substance capable de transférer un proton sur H_2O est considérée comme un acide, alors que toute substance capable d'arracher un proton à H_2O est considérée comme une base.

6.5 Structure des acides dans l'eau

Un proton en solution aqueuse est toujours **hydraté** et sa sphère de coordination est très **ordonnée**.

Pour des raisons de simplicité, on écrit H^+ ou H_3O^+ , mais la structure s'étend au moins à H_9O_4^+

Malgré la complexité de la structure, un transfert de proton est un processus très rapide, contrôlé par diffusion.



6.6 Force des acides

Définitions

i) Un **acide fort** est une substance capable de transférer quantitativement un proton sur l'eau ($\text{p}K_a < 1$)

Exemples: acide perchlorique, sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique.

ii) Un **acide faible** est une substance qui ne transfère un proton que de manière partielle. Il s'établit un **équilibre**.



Exemples: Les hydrures acides (HF, HCN, H₂S), les oxyacides (H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SO₃), les sels d'ammonium (R_{3-n}H_nNH⁺, pyH, etc...), les cations métalliques hydratés ([Al(OH₂)₆]³⁺, [Fe(OH₂)₆]³⁺), les acides organiques et les phénols.

6.7 Force des bases

Définitions.

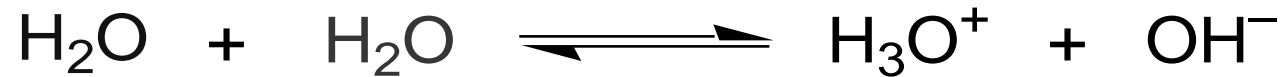
- i) Les **bases fortes** sont des molécules capables d'abstraire quantitativement un proton de l'eau. L'acide conjugué d'une base forte est un acide faible ($pK_b < 0$ c-à-d $pK_a > 14$).
- ii) Les **bases faibles** sont des molécules pour lesquelles un équilibre s'établit pour l'abstraction d'un proton de l'eau. L'acide conjugué d'une base faible est un acide fort.

6.8 Le pH et son échelle

Définition.

Le pH est la valeur négative du logarithme de la concentration du ion hydronium.

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



Dans l'eau pure, la formation de chaque **ion hydroxyde** produit un équivalent de **ion hydronium**. Par conséquent leur concentration est égale!

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$$

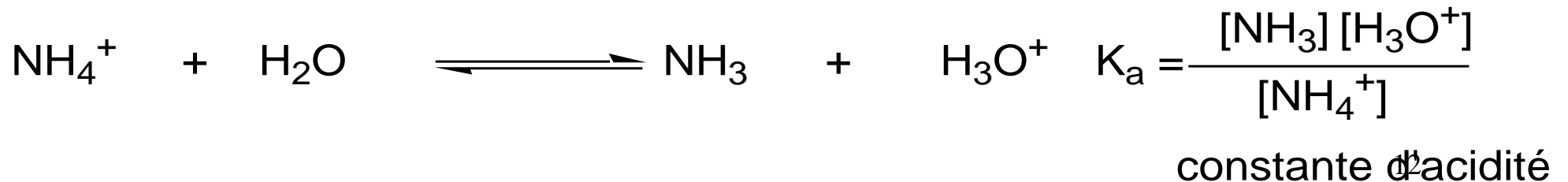
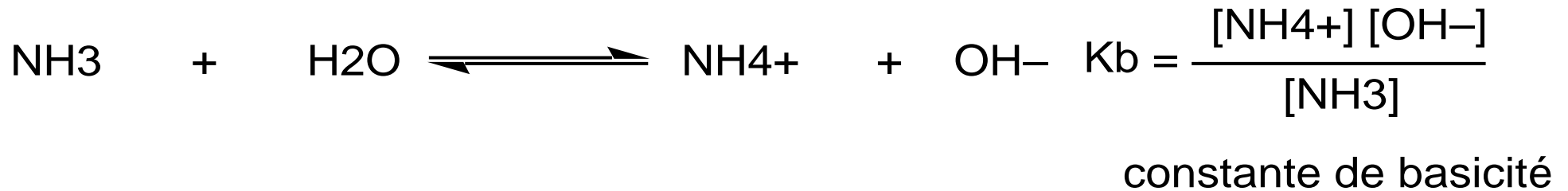
$$\text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH} \quad \text{pH} = \text{pOH} = \frac{\text{p}K_e}{2}$$

6.9 Calcul de pH

Préambule.

La force d'un acide ou d'une base est déterminée par sa **constante de dissociation** (on parle de constante d'acidité K_a ou constante de basicité K_b).

Considérons le couple acide-base conjugué $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. On peut écrire **deux constantes de dissociation**, la constante d'acidité K_a et la constante de basicité K_b .



$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$$

$$K_a K_b = K_e = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

Le produit de la constante d'acidité avec la constante de basicité (de sa base conjuguée) est constant et égal au produit ionique de l'eau. Par conséquent, **plus le K_a est petit** ($\text{p}K_a$ proche de zéro), **plus le K_b est grand**.

**Plus un acide est fort,
plus sa base conjuguée est faible.**

6.10 pH d'une solution d'acide fort

Préambule. Dans l'eau, c'est H_3O^+ qui est l'acide le plus fort.

Lorsqu' un **acide fort** est dissout dans l'eau, on considère que tous ses protons sont transférés à H_2O , formant ainsi H_3O^+ .

Par conséquent, il est aisé de calculer la **concentration totale de $[\text{H}_3\text{O}^+]$** à partir de la concentration de l'acide présent $[\text{HA}] = c_0$.

$$\text{pH} = -\log(c_0)$$

6.11 Calcul d'une solution de base forte

Préambule. Dans l'eau, c'est OH^- qui est la base la plus forte.

Lorsqu'une **base forte** est dissoute dans l'eau, on considère qu'elle abstrait quantitativement un équivalent de protons.

Par conséquent, la **concentration totale de $[\text{OH}^-]$** = c_0 , où c_0 est la concentration initiale de base forte présente.

$$\text{pOH} = -\log(c_0)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log(c_0)$$

6.13.1 Exkurs: Calcul du pH d'une solution 10^{-3} M d'acide acétique:

Solution exacte



Il faut encore tenir compte du produit ionique de l'eau K_e



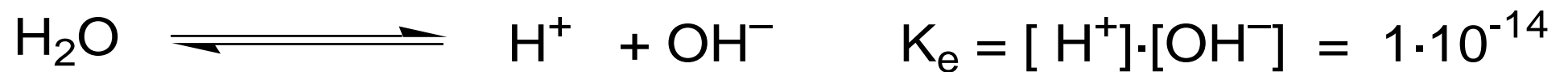
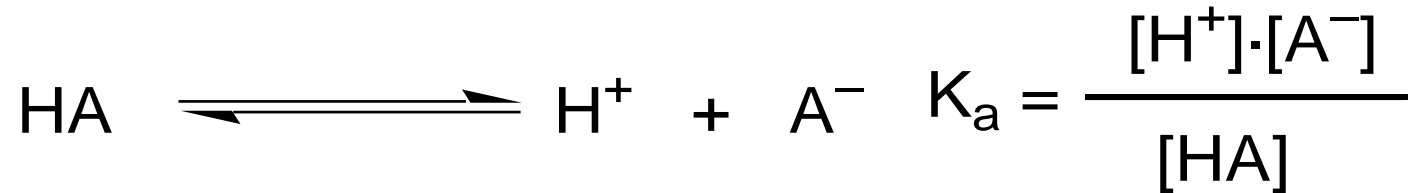
Bilan de masse $c_0 = [\text{HCOOH}] + [\text{HCCO}^-] \quad [\text{HCOOH}] = c_0 - [\text{HCCO}^-]$

Bilan de charge $[\text{H}^+] = [\text{HCCO}^-] + [\text{OH}^-] \quad [\text{HCCO}^-] = [\text{H}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)}{c_0 - \left([\text{H}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] (K_a c_0 + K_e) - K_e K_a = 0^{18}$$

6.13.2 Calcul du pH d'une solution 10^{-3} M d'acide acétique: Méthode simplifiée



Le fait de générer des H^+ par la dissociation de l'acide faible a tendance à déplacer l'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau vers la gauche (Le Châtelier).

Par conséquent, on peut considérer que



Dès lors K_a devient

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

Le bilan de masse permet d'exprimer [HA] en fonction de c_0

$$c_0 = [HA] + [A^-]$$

ssi

$$[HA] = c_0 - [A^-] = c_0 - [H^+]$$

En remplaçant [HA] dans le K_a on obtient une **équation quadratique**

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

ssi

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a c_0 = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$$

On peut encore simplifier les calculs en considérant que

$$[H^+] \ll c_0 \quad c_0 - [H^+] \approx c_0$$

ssi

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{c_0}$$

ssi

$$[H^+] = \sqrt{c_0 K_a}$$

ssi

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c_0)$$

Attention

Lorsqu'on fait une approximation, il faut toujours s'assurer que ces approximations sont valides.

S'il s'agit d'un **acide fort**, ou si l'on travaille à de très **fortes dilutions** avec un acide faible, les approximations utilisées ne sont plus valables...

Règle de Ostwald: lorsqu'un acide faible est très dilué, il se comporte comme un acide fort: c-à-d qu'il est totalement dissocié.

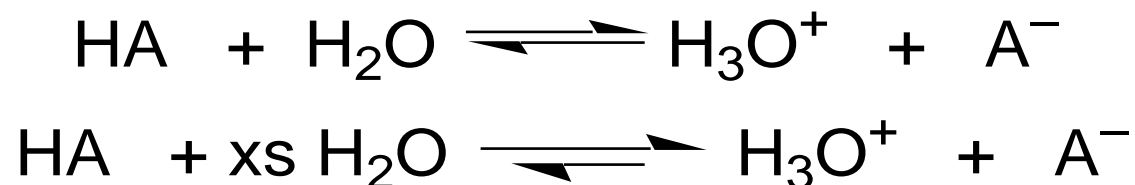
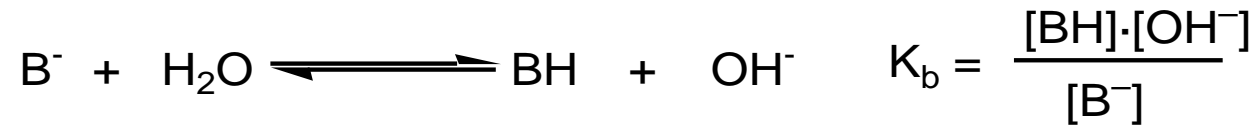


TABLEAU 7-4 Erreur introduite en faisant l'hypothèse que la concentration en H_3O^+ est petite par rapport à c_{HA} dans l'équation 7-16

K_a	c_{HA}	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en faisant l'approximation	$\frac{c_{\text{HA}}}{K_a}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ à partir de l'équation plus exacte	Pourcentage d'erreur
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	10^{-1}	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	10^0	$0,62 \times 10^{-2}$	61
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-2}$	10^1	$2,70 \times 10^{-2}$	17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	10^0	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	10^1	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	10^2	$0,95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-3}$	10^3	$3,11 \times 10^{-3}$	1,6
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	10^1	$2,70 \times 10^{-6}$	17
	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	10^2	$0,95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	10^3	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	10^4	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	10^5	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

6.14 pH d'une solution de base faible

Dans ce cas le calcul s'effectue de manière similaire au calcul du pH des acides faibles.



Approximation

$$[OH^-] \approx [BH]$$

$$[BH] + [B^-] = c_0 \quad [B^-] = c_0 - [OH^-]$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_0 - [OH^-]}$$

$$[OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b c_0 = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_0}}{2}$$

Approximation $[OH^-] \ll c_0$ $K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_0}$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log c_0)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log c_0)$$

D i a g r a m m e d e F i o o d

