

Acides et bases

1. Petit historique

On sait depuis le 18^{ème} siècle qu'un acide réagit sur une base. C'est le cas par exemple avec la chaux et l'acide chlorhydrique :

- La chaux éteinte : $\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Le calcaire : $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Ca} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$

Svante Arrhénius donne une première définition des acides et des bases :

- Un acide est un donneur d'ions H^+
- Une base est un donneur d'ions OH^-

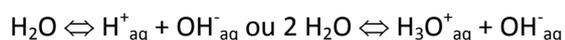
Cette définition est très liée à l'eau. $\text{HCl} \Rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ et $\text{NaOH} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Bronsted en 1923 puis Lewis la même année donneront des définitions plus générales.

2. Les acides et les bases de Bronsted

a. L'autoprotolyse de l'eau

Kohlrausch introduit la notion d'autoprotolyse de l'eau :



Tous les ions étant hydratés par l'eau, les 2 écritures sont équivalentes.

L'équilibre étant peu déplacé, la concentration en eau reste peu différente de 55,4 mol.L⁻¹ d'où on peut définir le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

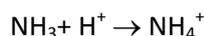
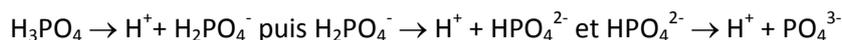
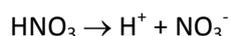
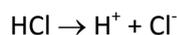
A 25 °C, $K_e = 10^{-14}$ et par conséquent : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

b. Définition

Un acide est un donneur d'ions H^+ , une base est un capteur d'ions H^+ d'où :



Exemples :



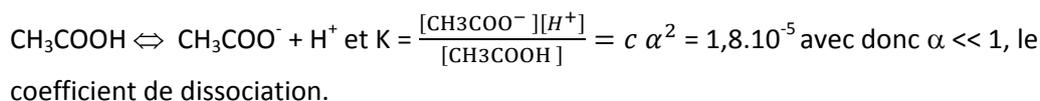
On remarque que l'eau, HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- sont à la fois acide et base. Ce sont des substances amphotères.

c. Force des acides et des bases

L'acide chlorhydrique est un acide fort entièrement dissocié dans l'eau :



L'acide éthanoïque de concentration c est un acide faible, essentiellement sous sa forme moléculaire :



3. pH des solutions aqueuses

Par définition, $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Il est donc compris en général entre 0 et 14.

Les solutions neutres ont un $\text{pH} = 7$, les acides un $\text{pH} < 7$, les bases un $\text{pH} > 7$.

a. pH des acides forts

Entièrement dissocié, un acide de concentration c est donc tel que $[H^+] = c$. D'où, le pH des solutions d'acide fort est $\text{pH} = -\log c$.

Cela est vrai tant que la concentration des ions hydroxyde est négligeable :

$$[OH^-] = 10^{-14} / [H^+] \text{ et donc que } [H^+] + [OH^-] = [H^+] = c$$

Un raisonnement analogue conduit à écrire le pH d'une base forte de concentration c :

$$\text{pH} = 14 + \log c.$$

b. pH des acides faibles

Considérons une acide $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ avec $K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$ et $\text{pK} = -\log K$

L'électroneutralité conduit à écrire : que $[A^-] + [OH^-] = [H^+]$ et donc $[A^-] = [H^+]$

La conservation des espèces conduit à écrire : $c = [AH] + [A^-] = [AH]$

$$\text{Donc, } K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{[H^+]^2}{c} \text{ et on en déduit } [H^+] = \sqrt{cK} \text{ d'où } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK} - \log c)$$

Un raisonnement analogue conduit à écrire pour une base faible $\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK} + \log c)$

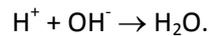
4. Dosages des solutions acides

a. Dosage d'un acide fort par une base forte

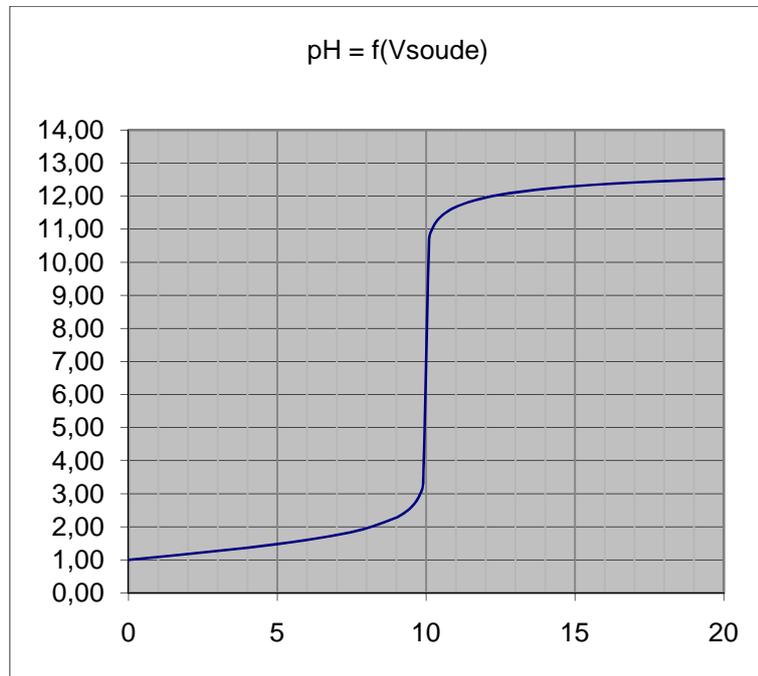
Considérons le dosage de l'acide chlorhydrique par la soude, soit :



Les ions Cl^- et Na^+ ne réagissent pas, la réaction se limite à la neutralisation de l'eau :



On aura typiquement une courbe de la forme :

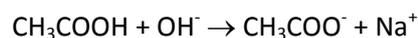


On obtient la neutralisation pour $c_{\text{acide}} V_{\text{acide}} = c_{\text{soude}} V_{\text{soude}}$

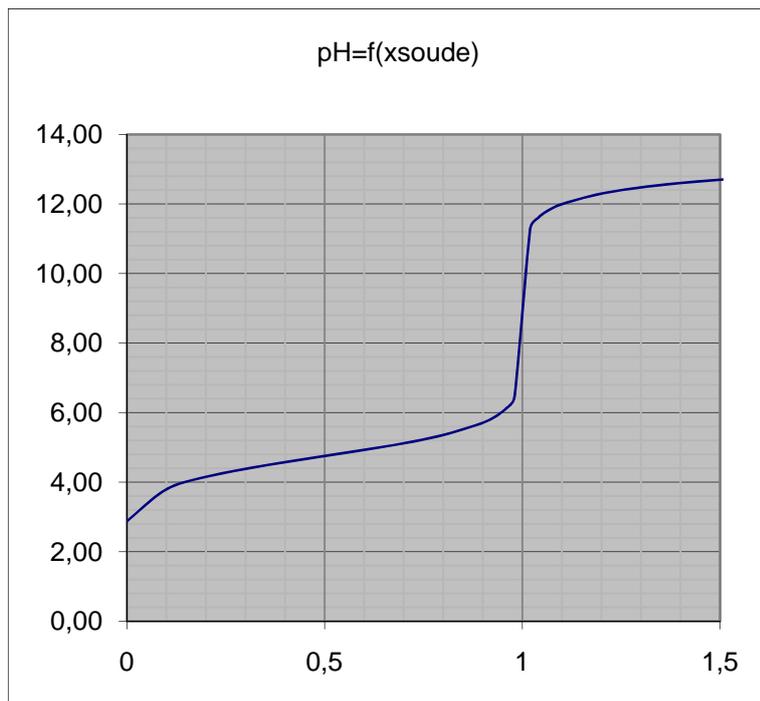
On notera qu'au-delà de la neutralisation, on ne fait que diluer la soude dans une eau salée.

b. Dosage d'un acide faible par une base forte

Considérons le dosage de l'acide éthanoïque par la soude :



La courbe de neutralisation a la forme suivante :



La neutralisation a lieu pour $V_{\text{acide}} = c_{\text{soude}} V_{\text{soude}}$ comme précédemment.

A la demi-équivalence, on a $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ et par conséquent $pH = pK$

Cela correspond à une solution tampon qui permet de maintenir un pH constant si les espèces ajoutées ne sont pas en quantité trop importante.

On obtient cette solution tampon en mélangeant à la même concentration, un même volume d'acide faible et de sa base conjuguée.

Naturellement, le dosage d'une base forte ou d'une base faible par un acide fort s'étudie de façon analogue.