

LC 04 – Acides et bases (Lycée)

5 juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Niveau : TermS Lycée

Extraits du programme

Réaction chimique par échange de proton

Le pH : définition, mesure.

Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acidebase ; constante d'acidité K_a . Échelle des pK_a dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α -aminés).

Réactions quasi-totales en faveur des produits : - acide fort, base forte dans l'eau ; - mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau.

Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.

Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.

Mesurer le pH d'une solution aqueuse.

Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted. Utiliser les symbolismes $\rightarrow$, $\leftarrow$ et $\rightleftharpoons$ dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées.

Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_a du couple. Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.

Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.

Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique

Commentaires du jury

Bibliographie

✎ *Physique-Chimie TS*, Dulaurans, Hachette

✎ *Physique-Chimie TS*, Bordas, ESPACE

✎ *Cachau-Héreillat acide-base*

$\rightarrow$.

$\rightarrow$ cours + manip

$\rightarrow$ dosage vinaigre

Prérequis

- Tableau d'avancement
- Equations de réactions/bilan
-

Expériences

- ☞ pH de solutions courantes
- ☞ acide acétique pK_a
- ☞ Tampons
- ☞ BBT prédominance si on a le temps

Table des matières

1	Notions d'acides et de bases	4
1.1	pH d'une solution aqueuse	4
1.2	Acides et bases de Bronsted	5
1.3	Réactions acido-basiques	6
1.4	Produit ionique de l'eau	7

2	Acides et bases en solution aqueuse	7
2.1	Force d'un acide/base	7
2.2	La constante d'acidité	8
2.3	Relation entre pKa et pH	9
3	Prédominance d'une espèce	10
3.1	Diagramme de prédominance	10
3.2	Application : dosage colorimétrique de l'acide éthanoïque	10
3.3	Solution tampon	11

Préparation

Préparation :

Plan :

Manip :

Passage : 📌 **Noter les définitions et les laisser sur un coin du tableau.** Ne pas faire une leçon trop abstraite

Questions : régulation du pH dans le corps, électrode de verre, tout sur l'ECS, acidité et pKa en chimie organique (cf. tableau fiche), acidités des acides aminés ($pK_{a1}=2$, $pK_{a2}=9$, zwitterion) coefficients d'activité, acide de Lewis

Acide de Lewis Un acide de Lewis est un composé chimique qui peut, au cours d'une réaction, accepter une paire d'électrons (un doublet) sans pour autant que les nombres d'oxydation des éléments ne changent. C'est une réaction de complexation.

Placement

Tle S au 2/3 de l'année. 📌 **On voit le pH au collège en 3E. En seconde, l'étude des transformations chimiques, entamée au collège, est complétée par les notions de stœchiométrie, d'espèce spectatrice et de réactif limitant.**

Plan : Clément

Plan de Pascal sans modif. Pour l'expérience, on peut reprendre celle du fascicule de TP (Cachau A/B p 259) c'est à dire fait un titrage ph métrique, colorimétrique (on skip le conductimétrique, ça apporte pas grand chose de nouveau, l'idée c'est de comparer le pH de l'indicateur coloré, qui est tout aussi précis!).

On peut aussi garder l'expérience de la détermination du pKa, c'est un peu différent du titrage, car ici on mesure simplement le pH pour différents rapport A/B de l'acide éthanique. **Peut être que c'est un peu trop réberbatif sur l'acide acétique... Une idée peut être de faire le BBT (clément Colléaux), mais ça colle pas trop dans la partie pKa. Je crois que l'expérience est donnée par le Cachau A/B p137.**

Autre lien utile : [LienPython](#)

Introduction

Acido-basicité au quotidien En cuisine, on qualifie le vinaigre d'acide, on lit sur les savons "pH neutre pour la peau". De plus, on utilise le terme "acide" pour qualifier une sensation de goût, qui est par exemple celle qu'on ressent lorsqu'on goûte un citron. Les termes acides, bases et pH sont des termes d'origine chimique utilisés couramment, comme dans l'alimentation (citron, soda, vinaigre) ou les produits d'entretien (détergent, lessive).

Objectif Qu'est-ce que le pH ? Comment le pH varie-t-il et comment peut-il être régulé par l'organisme ?

1 Notions d'acides et de bases

1.1 pH d'une solution aqueuse

✎ Hachette

Ions oxonium Quel est un point commun entre la chimie du vinaigre, du citron, du sang etc. ? On va voir qu'elles mettent en jeu des échanges d'ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Par raccourci d'écriture, on peut les noter H^+ , qui ne représente pas le réalité chimique. L'ion H^+ n'est pas libre en solution : il est solvaté. *La géométrie prépondérante déduite de la cryoscopie de l'eau serait $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$. Des simulations de chimie quantiques prédisent $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$. Des analyses IR donnent $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5$.*

Le pH ✎ IUPAC Comme la concentration en ions oxonium peut varier entre beaucoup d'ordres de grandeur, de 10^{-4} mol/L dans le citron à 10^{-13} dans la soude caustique, le chimiste danois S. Sorensen proposa en 1909, lorsqu'il étudie l'effet de la concentration des acides sur des réactions enzymatiques, d'introduire une grandeur plus commode : le pH (*abréviation de potentiel Hydrogène*) comme

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ avec } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en mol/L pour une solution aqueuse diluée avec } [\text{H}_3\text{O}^+] < 0,05 \text{ mol/L.}$$

Ici, la définition n'est pas homogène. Il y a ambiguïté, à moins de se mettre d'accord sur le fait d'exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol/L. **C'est très important !** Sinon il faut écrire $[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$. La définition avec la concentration est valable entre $2 < \text{pH} < 12$ (selon IUPAC). Une définition plus fine fait intervenir l'activité de H^+ solvaté, qui peut dépendre du solvant. Pour des concentrations plus importantes, il faut prendre en compte la force ionique. La définition du pH de l'IUPAC est électrochimique (*vide infra*).

Echelle logarithmique C'est une échelle logarithmique, semblable à celle utilisée pour la mesure de l'intensité sonore et les dB et l'échelle de Richter des tremblements de terre. Le pH augmente d'une unité quand la concentration est divisée par 10. Le pH est une grandeur sans unité. On peut préciser que $\text{p}X = -\log(X)$ le cologarithme, qui sera utile dans cette leçon. Avec une incertitude de mesure de pH à 0.1 près, l'incertitude sur $[\text{H}^+]$ est de l'ordre de 10% : on n'utilise que 2 chiffres significatifs.

Bonus : définition IUPAC ✎ Wiki. L'IUPAC donne aujourd'hui une définition électrochimique expérimentale du pH. Elle consiste à utiliser la relation de Nernst dans la cellule électrochimique suivante : Électrode de référence | Solution de KCl concentré | Solution X | H_2 | Pt (électrode standard 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 :

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

Bonus : bornes du pH ⚠ **Attention, ce raisonnement est faux je pense** Pour des acides forts en solution aqueuse à des concentrations supérieures à 1 mol/L, il faut utiliser la définition avec les activités. L'activité des ions oxonium H_3O^+ 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/L l'activité des ions hydroxyde HO^- tend vers 1. Or, par définition du produit ionique de l'eau valant $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C, l'activité de H_3O^+ tend vers K_e , soit un pH qui tend vers 14. Ainsi, Le pH varie dans l'intervalle défini grâce à la constante d'auto-protolyse du solvant : $0 \leq \text{pH} \leq 14$ dans l'eau à 25°C et 1 bar.

Bonus : pas de bornes du pH ? ✎ JChem Outside this range, the concept and measurement of pH are difficult at best. Furthermore, a new definition of pH must be used that is consistent with the conventional definition, different buffers must be used, and electrode performance and interferences must be determined. La concentration maximale d'acide chlorhydrique (solution à saturation, 37% en masse dite « HCl fumant ») est de l'ordre de 10 mol/L (12 mol/L). For example, commercially available concentrated HCl solution (37% by mass) has $\text{pH} \simeq -1.1$, while saturated NaOH solution has $\text{pH} \simeq 15.0$. Hot springs near Ebeko volcano, with naturally occurring HCl and H_2SO_4 , have estimated pH

values as low as -1.7. Waters from the Richmond Mine at Iron Mountain, CA, have $\text{pH} = -3.6$.

Bonus : influence du solvant Si un solvant est amphotère donc a une autoprotolyse, on peut s'en servir pour contribuer à l'établissement une échelle de pK_a extrapolée à partir de différents solvants. Ex : autoprotolyse de l'ammoniac $2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NH}_2^-(\text{aq})$. Dans d'autres solvants que l'eau, le pH de neutralité n'est pas 7. Par exemple, le pH de neutralité de l'acétonitrile est de 27 dans les cntp. Le pH est défini en solution non aqueuse par rapport à l'activité protons solvatés et non pas par rapport à la concentration en protons non dissociés. Selon les propriétés du solvant, l'échelle de pH se trouve décalée par rapport à l'eau. Ainsi, dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort, tandis que dans l'éthanol, c'est un acide faible.

Bonus : coefficient d'activité On définit l'activité à partir du potentiel chimique et d'une référence : $a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}}$. Pour une solution idéale $\gamma = 1$. Lorsque les molécules d'un mélange réel s'attirent plus entre elles que dans la solution idéale, les activités de tous les composants sont inférieures aux fractions molaires : dans ce cas $\gamma < 1$. Inversement, lorsque les molécules d'un mélange réel se repoussent plus entre elles que dans la solution idéale, les activités de tous les composants sont supérieures aux fractions molaires $\gamma > 1$.

Evolution La fonction logarithme est une fonction croissante, donc le pH diminue quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente. Inversement si H_3O^+ diminue, le pH augmente.

Du pH à la concentration en ions oxonium On voit donc que la connaissance de la concentration en ion oxonium permet de connaître la valeur de pH . Mais inversement, la valeur du pH permet de connaître la concentration en ion oxonium. Pour cela, on utilise la relation inverse du logarithme qui est : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Exemples de pH dans la vie quotidienne On montre ici quelques ordres de grandeurs de produits du quotidien sur une échelle de pH [On montrer l'échelle de \$\text{pH}\$ sur le diaporama](#).

pH de la vie courante

Matériel : Du papier pH , du vinaigre, de l'eau, du savon.

Présentation Le papier pH est un indicateur qui prend une couleur différente selon la valeur du pH . On peut s'en servir pour estimer le pH d'une solution. Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=yrRuheaAub8> On peut dessiner un axe de pH au tableau et compléter avec les manipulations. En plus, image sur diapo avec quelques exemples.

↓ Est-ce que la notion gustative d'acide pour le vinaigre et le citron coïncide la notion d'acide en chimie ?

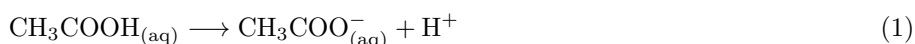
1.2 Acides et bases de Bronsted

🔗 Hachette p331

Notion d'acide Selon la théorie de Bronsted (1923), *théorie de Bronsted-Lowry, 1923, danois et anglais, suite à la théorie d'Arrhénius sur les acides*

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .

Acide acétique et vinaigre Le vinaigre est un vin rendu aigre par fermentation acétique (*par des bactéries*) et employé comme condiment. Il contient de l'acide acétique ou en nomenclature officielle : acide éthanique. *Il est aussi utilisé comme solvant ou transformé en acétate de vinyle, le monomère du PVAC, utilisé comme colle. Historiquement, le premier dosage était effectué avec le carbonate de potassium K_2CO_3 , la fin du dégagement gazeux signifiant le point de fin de titrage.* Par exemple, l'acide éthanique, présent dans le vinaigre, peut céder un proton H^+ pour donner l'ion éthanolate :



Ainsi, la notion d'acide gustatif est compatible avec la notion d'acide de Bronsted.

Notion de base A chaque acide, on peut associer une base conjuguée.

Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+

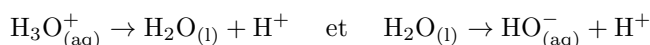
Par exemple, l'ion éthanolate est une base.

Couple acide-base On parle alors de couple acide/base. On associe également au couple une demi-équation acido-basique, comme celle écrite précédemment.

Exemples Exemple : acides CH_3COOH (acide acétique), NH_4^+ (ammonium), H_2SO_4 (acide sulfurique) avec leur base conjuguée CH_3COO^- , NH_3 , HSO_4^- . Donner les exemples utilisés plus tard : acide éthanique, acide carbonique/bicarbonate, acide citrique...

Lien avec le pH Un acide libère un proton, donc est associé aux pH bas. À l'inverse, une base capte un proton, donc est associé aux hauts pH.

Espèces amphotères, exemple de l'eau Certaines espèces apparaissent au sein de plusieurs couples, on les appelle ampholyte ou espèce amphotère. L'eau est une espèce amphotère, elle apparaît dans les couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et dans les demi-équations :



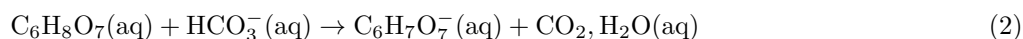
On a vu que les acides peuvent donner des H^+ et que les bases peuvent capter ces H^+ . On peut donc se demander ce qu'il se passe quand on met ces espèces ensemble.

1.3 Réactions acido-basiques

Définition : réaction acido basique On appelle réaction acido basique le transfert d'un proton entre l'acide d'un couple AH/A^- et la base d'un couple BH/B^- $\text{AH} + \text{B}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}$ Ainsi, la réaction entre l'acide acétique et l'ammoniac serait $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

Citron dans l'eau gazeuse

Les boissons gazeuses « dégagent » rapidement lorsqu'on ajoute une rondelle de citron cf. photo sur diapo.. De même, si on ajoute du jus de citron sur du bicarbonate de soude : <https://youtu.be/gutkLY9A7fw?t=9> on voit un dégagement gazeux. Ce phénomène s'explique par une réaction acido-basique entre l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ provenant du citron Réviser sa structure : acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque., et les ions hydrogencarbonate HCO_3^- présents dans la boisson ou dans le bicarbonate de soude NaHCO_3 .. Les deux couples impliqués sont $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ et l'équation de réaction s'écrit



L'acide carbonique $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ se décompose ensuite en eau et en dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$, qui se dégage sous forme de bulles ($\text{CO}_2(\text{g})$) au-delà d'un certain seuil de solubilité. On peut essayer de faire l'expérience en live.

Exemple : acidité de l'eau de pluie Belin p35 Le pH « naturel » de l'eau de pluie est d'environ 5,6 en raison de la dissolution de dioxyde de carbone gazeux CO_2 présent dans l'atmosphère. Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau provoque la formation d'acide carbonique $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ selon la réaction : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ Cet acide carbonique réagit avec l'eau : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Dans le nord-ouest de l'Europe, le pH des eaux de pluie est de 4,5 en moyenne, mais il descend jusqu'à 2,0 dans certaines régions. Cette acidification a pour origine le rejet dans l'atmosphère de certains polluants comme les oxydes d'azote NO_x et le dioxyde de soufre SO_2 . En effet, ces polluants subissent des transformations chimiques qui mènent à la formation d'acide nitrique HNO_3 et d'acide sulfurique H_2SO_4 dans les gouttes de pluie. L'acide nitrique est un acide fort. L'acide sulfurique est un diacide : une molécule d'acide peut libérer successivement deux ions H^+ au cours des réactions : $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Exemple : dégradation des monuments d'Athènes Les monuments en pierre de l'acropole d'Athènes sont en danger ! La pierre contient du calcaire $\text{CaCO}_3(\text{s})$, qui subit une érosion accélérée à cause des pluies acides. En premier lieu, il se produit un phénomène de solubilisation modélisée par la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, les produits formés étant entraînés par le ruissellement. D'autre part, le calcaire se transforme en gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, une roche beaucoup plus friable, selon la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

On peut écrire ce type de réaction avec tous les couples présentés précédemment. Cependant, un cas bien particulier va nous intéresser en premier : celui des réactions avec l'eau, car on va souvent diluer nos acides (ou bases) dans l'eau

1.4 Produit ionique de l'eau

Autoprotolyse de l'eau Un exemple bien particulier de réaction entre un acide faible et l'eau et celle de l'eau avec elle-même. En effet, puisque l'eau est amphotère, elle peut réagir avec elle-même selon la réaction dite d'autoprotolyse de l'eau [Faire des schémas rapide de molécules d'eau à la craie et en rouge et blanc](#).



Cette réaction équilibrée est décrite à l'aide du produit ionique de l'eau, défini comme

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}} \quad (4)$$

où K_e ne dépend que de la température et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}, [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ sont les concentrations à l'équilibre. On définit également $pK_e = -\log K_e$. À 25 °C, on a $K_e = 10^{-14}$, et $pK_e = 14$. Cette relation va donc nous permettre de toujours connaître la concentration en ions hydroxide à partir du pH. Comme la réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique $\Delta_r H = 57 \text{ kJ/mol}$, la loi de Van't Hoff donne que lorsque la température augmente, K_e augmente et le pH neutre diminue. A 37°C, le pH neutre est $pK_e(37^\circ\text{C}) = 6,86$. Le sang a un pH de 7.4 : il est basique.

Optionnel : sécurité Le mélange de produits ménagers est à l'origine de nombreux accidents domestiques. Ainsi le mélange d'un déboucheur liquide contenant une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) avec un produit détartrant contenant une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) conduit à la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau, qui est exothermique.

pH de l'eau pure Cette relation est toujours vraie, dès que l'on est en présence d'eau. Dans le cas où on a de l'eau pure, on voit que l'électroneutralité de la solution impose de plus :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

. C'est peu devant les concentrations des solutions de la vie quotidienne : l'eau se dissocie assez peu.

pH de l'eau neutre, solution acide, solution basique On remarque ensuite que

- si on ajoute de l'acide en solution alors il peut donner un proton à H_2O ce qui produit H_3O^+ , donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus élevée que dans l'eau pure et $\text{pH} < 7$ on parle alors de solution acide
- si on ajoute de la base en solution alors elle peut capter un proton de H_2O ce qui produit H_3O^+ , donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus faible que dans l'eau pure et $\text{pH} > 7$ on parle de solution basique

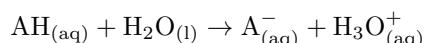
On fait un récapitulatif des deux zones sur une échelle de pH à 25°C .

"Acidité" du citron et du vinaigre Ainsi, le citron, le vinaigre sont bien acides !

2 Acides et bases en solution aqueuse

2.1 Force d'un acide/base

En utilisant les demi-équations acido-basiques pour les couples AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, on voit que la réaction qui peut avoir lieu est un échange de proton



Par exemple, avec le couple HCl/Cl^- , on aura le tableau de réaction suivant

	$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
Initial	n_0	X	0	0
Final (si non total)	$n_0 - x$	X	x	x
Final (si total)	0	X	n_0	n_0

Réaction totale au pHmètre

Matériel : Un pHmètre, une solution de HCl à 0,01 mol/L.

Présentation On mesure le pH de la solution de HCl, on trouve $\text{pH} = 2$, conclure que la réaction est totale.

Réaction totale On voit alors que la quantité de matière finale en ions H_3O^+ est la même que la quantité de matière initiale en HCl. Puisque le volume ne change pas, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_0$, et donc $\text{pH} = -\log[\text{HCl}]_0$. Pour tester si cela est bien le cas, utilisons un pH-mètre pour mesurer avec précision le pH d'une solution avec $[\text{HCl}] = 0,01$ mol/L.

Et si on remplace le HCl par de l'acide éthanóïque CH_3COOH à la même concentration ?

Réaction équilibrée au pHmètre

Matériel : Un pHmètre, une solution d'acide éthanóïque à 0,01 mol/L.

Présentation On mesure le pH de la solution d'acide éthanóïque, on trouve $\text{pH} \sim 3,4 \neq 2$. Cette valeur est issue d'un calcul avec le K_a . Cette fois, la réaction n'est pas totale ! On parle d'une réaction équilibrée. Cette différence signifie que l'on va devoir définir différents types d'acides (ou de bases)

Acides forts, acides faibles On distingue :

- Les acides forts (ou bases fortes) sont tels que leur réaction avec l'eau soit totale.
- Les acides faibles (ou bases faibles) sont tels que leur réaction avec l'eau ne soit pas totale mais atteigne un équilibre.

Bonus : acide/base forte et solvant L'acide chlorhydrique HCl n'existe pas dans l'eau car il y est totalement dissocié en tant qu'acide fort. En revanche, HCl existe dans l'acide éthanóïque car il y est un acide faible. NH_3 existe dans l'eau car il y est une base faible, mais n'existe pas dans l'acide sulfurique car il y est une base forte. Dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort, tandis que dans l'éthanol, c'est un acide faible.

Bonus : acides forts et sécurité Pour diluer un acide concentré (> 1 mol/L) on doit effectivement veiller à verser l'acide sur l'eau. On met l'acide dans l'eau pour éviter les éclaboussures d'acide, en effet on a souvent un plus grand volume d'eau à ajouter. De plus, l'eau absorbe et disperse bien la chaleur produite par la réaction avec un acide concentré. Si on verse de l'eau dans de l'acide sulfurique concentré, l'acide est visqueux et mauvais conducteur de la chaleur : chaque goutte d'eau va surchauffer bouillir et éclabousser. De plus, l'eau pure a une concentration d'environ 55 moles/L, ce qui est supérieur à la concentration des acides usuels : il y aura plus de réactions. *Acide dans l'eau : BRAVO Eau dans acide : SUICIDE !*

Bonus : acide fort et lien concentration-pH La relation $\text{pH} = -\log c_a$ n'est pas valable pour des concentrations inférieures à 10^{-7} mol/L et ne devrait s'appliquer qu'avec des concentrations supérieures à 10^{-5} mol/L. Il faut prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau. Son application à une solution diluée à 10^{-8} mol/L donne en effet $\text{pH} = 8$, ce qui est absurde puisque la solution est acide et non alcaline (le pH d'une telle solution est de 6,98).

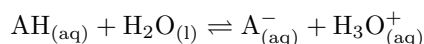
Bonus : acidité des HX La force de l'acide augmente lorsqu'on descend la colonne des halogènes, alors que l'électronégativité diminue. Pourquoi HCl est un acide fort et HF est un acide faible ? L'anion est d'autant plus stabilisé que sa charge peut se répartir sur un grand volume. Cl est plus volumineux que F donc HCl est plus fort que HF.



Peut-on caractériser quantitativement cet équilibre dans le cas des acides faibles ?

2.2 La constante d'acidité

On considère la réaction :



Définition : constante d'acidité On appelle constante d'acidité dans l'eau du couple AH/A^- et on note K_a la quantité

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

L'expression n'est pas homogène. Il ne faut pas s'alarmer, il suffit de se mettre d'accord sur l'expression des concentrations à l'équilibre en moles par litre. *Si on il faut introduire $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$.* La constante d'acidité est associée à la réaction ne dépend pas des conditions initiales mais uniquement du couple considéré et de la température. *On définit aussi une constante de basicité K_b*

Comparaison de la force entre acide/base Dans le cas d'acides faibles à l'équilibre. On pourra dire qu'un acide (resp. une base) faible est plus fort qu'un(e) autre si sa réaction avec l'eau est plus avancée. Dès lors l'acide (la base) produira plus de H_3O^+ (OH^-), et abaissera (augmentera) donc d'avantage le pH. En utilisant le K_a , on voit que plus la réaction est avancée plus le numérateur est grand et dans le même temps plus le dénominateur est petit. On peut donc conclure que pour deux acides faibles différents, le plus fort des deux est celui de plus grand K_a . Si K_a augmente, l'acide est plus dissocié et $\text{p}K_a$ diminue.

Du K_a au $\text{p}K_a$ Puisque les valeurs prises par les K_a s'étendent sur plusieurs ordres de grandeurs, il est commode d'introduire le $\text{p}K_a$ tel que

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{ou} \quad K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

Pour un couple acide faible/base faible, le $\text{p}K_a$ va être compris entre 0 et 14.

Echelle de $\text{p}K_a$ L'acide le plus fort entre les deux et alors celui de plus petit $\text{p}K_a$. Il est important de noter que l'on ne peut comparer que la force relative entre deux acides faibles. Le terme d'acide fort est réservé aux acides dont la réaction avec l'eau est totale. De plus, on trouve que :

- Plus le $\text{p}K_a$ d'un couple est faible, et plus l'acide réagit avec l'eau.
- Plus le $\text{p}K_a$ d'un couple est élevé, et plus la base réagit avec l'eau.

On montre une échelle de $\text{p}K_a$, en commentant l'acide éthanóïque et HCl qu'on a déjà vu.

↓ Peut-on alors trouver de la même manière un lien entre le $\text{p}K_a$ d'un couple et le pH d'une solution contenant les espèces considérées ?

2.3 Relation entre $\text{p}K_a$ et pH

En prenant le log de chaque côté de l'expression du K_a , on obtient la relation d'Henderson :

$$\underbrace{\log(K_a)}_{-\text{p}K_a} = \underbrace{\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}_{-\text{pH}} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$$

d'où la formulation plus classique

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

À partir de cette équation, il est facile de mesurer le $\text{p}K_a$ d'un couple donné, par exemple celui de l'acide éthanóïque présent dans le vinaigre.

Détermination du $\text{p}K_a$ de l'acide éthanóïque

🔗 <http://www.chimix.com/devoirs/t138.htm>, les données ont été reportées dans un Regressi

Principe En utilisant la relation d'Henderson, le $\text{p}K_a$ d'un couple peut être déterminé en mesurant le pH de différentes solutions obtenues par des mélanges de volumes variables de l'acide et de sa base conjuguée. 📌 On admet ici que la variation de concentration vient uniquement de la dilution et que l'acide et sa base conjuguée réagissent peu. Il faudrait vérifier que l'avancement h est négligeable devant les concentrations initiales, on peut proposer de la faire en exercice.

Présentation Dans la littérature : $\text{p}K_a=4.8$

Incertitudes Les sources sont la verrerie pour la dilution, la concentration des solutions mères et le pH mètre à 0.1 près.

Comme on vient de le voir, quand on a plus d'acide que de base dans la solution, le pH est inférieur au pKa. Le raisonnement inverse est bien entendu valide, comme nous allons le voir maintenant

3 Prédominance d'une espèce

3.1 Diagramme de prédominance

Domaines de prédominance À partir de la relation entre pH et pKa, on peut savoir sous quelle forme se trouve majoritairement une espèce chimique en fonction du pH. Cela nous permet de définir des zones de prédominance. Dessiner un diagramme pour l'acide éthanique.

Courbe de distribution On montre la courbe de distribution de l'acide éthanique.

Indicateur coloré Certaines espèces chimiques ont des propriétés physiques très différentes entre leur forme acide et leur forme basique. Un indicateur coloré est un couple acidobasique (*pas une seule espèce*). Un indicateur coloré devant s'utiliser en petite quantité, il doit être très coloré *i.e.* avoir un fort coefficient d'extinction molaire maximum, à λ_{max} . L'amplitude d'une zone de virage est $[pKa-1, pKa+1]$. Par exemple, pour la phénolphthaléine, sa forme acide est incolore, sa forme basique est rose [montrer un diagramme de prédominance](#).

Bonus : couleurs de la phénolphthaléine

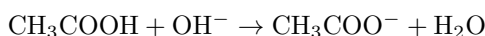
Si on est chaud on fait un spectre UV-visible.

Bonus : Principe du papier pH Le papier pH est un papier absorbant imbibé d'un indicateur coloré universel qui permet de déterminer le pH d'une solution instantanément en fonction de sa couleur. Un Indicateur Universel est un mélange d'indicateurs, il donne un changement graduel de couleur selon la valeur du pH. Ex : on peut trouver dedans de l'éthanol, du bleu de thymol, du rouge de méthyle, du bleu de bromothymol, de la , eau, hydroxyde de sodium. Dans l'eau de Javel, le papier pH est blanc, puisque l'eau de Javel décolore.

Puisque ces indicateurs changent de couleur en fonction du pH, on va pouvoir s'en servir pour repérer un changement de pH rapide lorsqu'on ne dispose pas d'un pH-mètre

3.2 Application : dosage colorimétrique de l'acide éthanique

Degré de vinaigre, objectif Depuis, 2005, le droit français impose une teneur acétique minimale de 6 grammes d'acide acétique pour 100 millilitres pour avoir droit à la dénomination « vinaigre de vin ». Sur la bouteille de vinaigre est indiqué un degré d'acidité de 8 degrés, c'est-à-dire 8 g d'acide acétique pour 100 mL. On se place du point de vue d'un industriel qui veut faire un contrôle qualité et le vérifier. Bilan de la réaction :



On présente le tableau complet sur transparent pour gagner du temps, ainsi que le lien entre titre du vinaigre et volume équivalent : $t = C_1 V_{eq} M_{acide} / (\delta \rho_{eau} V_0)$ avec δ le facteur de dilution.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} +$	$\text{HO}_{(aq)}^-$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-$	$+\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Initial	$C_0 V_0$	X	0	0
Avant l'équivalence	$C_0 V_0 - C_1 V_1$	0	$C_1 V_1$	X
À l'équivalence	$C_0 V_0 - C_1 V_{eq} = 0$	0	$C_1 V_{eq}$	X
Après l'équivalence	0	$C_1 (V_1 - V_{eq})$	$C_1 V_{eq}$	X

(5)

Dosage colorimétrique du vinaigre

✎ Bordas, TP de Physique Chimie (Seconde/Première/Terminale), Cachau-Hérellat (A/B)

Principe Avant l'équivalence, on va être proche du pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, donc en milieu acide, alors qu'après l'équivalence la présence d'ions hydroxyde nous fait passer en milieu basique. La phénolphthaléine va changer de couleur entre avant et après.

Choix de l'indicateur coloré ✎ [wiki Phénolphthaléine](#) On indique brièvement que la zone de virage de l'indi-

cateur doit être compris dans le saut de pH.

Présentation Vidéo : <https://youtu.be/63eJmfJGNPM?t=488> On titre 10 mL de vinaigre commercial dilué 10 fois, par de la soude à 0.1 mol/L, en repérant le volume équivalent par colorimétrie avec la phénolphthaléine. Si on a le temps on montre le premier titrage rapide.

Résultat On trouve $V_{eq} \sim 13.4$ mL, ce qui permet de remonter au titre du vinaigre $t = 0.804 \pm \dots$ g/L avec

$$t = C_1 V_{eq} M_{acide} / (\delta \rho_{eau} V_0)$$

avec δ le facteur de dilution, $M(\text{acide éthanoïque}) = 60$ g/mol. Donc on trouve bien 8.04 g pour 100 mL soit 8 degrés d'acidité.

3.3 Solution tampon

Régulation du pH On voit ici qu'une modification des concentrations à l'équilibre en base et en acide entraîne une modification du pH et réciproquement. Cependant, par exemple dans le sang (si tout va bien), le pH est fixé à 7.4 dans les artères et 7.35 dans les veines, quelles que soient les conditions (activité physique, température extérieure, alimentation etc.). Les processus biochimiques des organismes vivants sont extrêmement sensibles aux variations de pH : l'activité catalytique des enzymes dépend du pH et les cellules peuvent subir des dommages irréversibles lorsqu'il sort de certaines limites. Comment est-ce réalisable ? *Le sang, le lait ou de l'eau de mer sont régulés en pH. A 37°C, le pH neutre est $pK_e(37^\circ C) = 6,86$. Le sang a un pH de 7.4 : il est basique. Le sang des veines est plus acide que celui des artères car le sang artériel transporte l'oxygène dans l'organisme et le sang veineux transporte les déchets gazeux vers les poumons, notamment du $\text{CO}_2(\text{g})$, plutôt acide lorsqu'il est dissous.*

Solution tampon Une solution est une solution tampon si son pH varie peu par

- faible dilution $\nrightarrow$ *Loi de dilution d'Ostwald* Plus un acide faible est dilué dans l'eau, plus sa dissociation augmente. Mais lors d'une dilution, le solvant apporte des ions H_3O^+ et le pH tend vers 7 à dilution infinie donc on ne peut dissocier totalement un acide faible : $\alpha \equiv [\text{A}^-]/[\text{AH}] \rightarrow K_a/10^{-7}$
- faible ajout d'acide
- faible ajout de base

On parle de pouvoir tampon $t = dc/dpH$. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est un pseudo-tampon, par exemple les solutions d'acide forte ou de base forte sont de mauvais tampons à la dilution.

Réalisation d'une solution tampon Pour savoir comment fabriquer une telle solution, nous pouvons avoir le raisonnement suivant :

- Si on ajoute un acide à cette solution, il faut la présence d'une base qui réagisse pour consommer l'acide et ainsi éviter la diminution du pH.
- De même s'il y a un ajout de base, il faut qu'il y ait un acide présent dans notre solution pour éviter l'augmentation du pH.
- Cependant il ne faut pas que l'acide et la base de la solution initiale réagissent entre eux : on peut donc faire l'hypothèse que pour fabriquer une telle solution, il faut mélanger dans les mêmes proportions un acide faible avec sa base conjuguée.

En pratique on voit d'après la relation d'Henderson que l'on peut réaliser une solution tampon en introduisant un acide et sa base conjuguée en égale (et forte) concentration. On a alors $\text{pH} = \text{pK}_a$. En effet, les protons H^+ potentiellement apportés par un acide extérieur vont être captés par la base A^- , formant un peu de l'espèce AH . Si les concentrations sont suffisamment grandes, cela ne modifiera que faiblement le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$. S'ajoute aussi à cela l'effet "tassant" du logarithme.

Une solution tampon est construite en mélangeant dans les mêmes proportions un acide faible avec sa base conjuguée. Plus la concentration est élevée, meilleur est le tampon.

Bonus : théorie derrière les solutions tampon $\nrightarrow$ Wiki. En solution, avec n la quantité totale de d'acide AH et de base A^- , n_a la quantité d'acide : $\text{pH}(n_a) = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) = \text{pK}_a + \log(n - n_a/n_a)$. On étudie la fonction $\text{pH}(n_a)$ qui décroît toujours. Avec la condition $\text{pH}''(n_a) = 0$, on réduit la variation de pH au minimum. On trouve $n_a = n/2$.

Vérification des propriétés d'une solution tampon

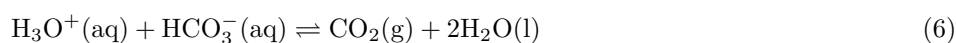
Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=v2U_36a8wp4 On fait un tampon d'acide éthanique/ethanoate et on ajoute HCl dedans

Tampon du pH sanguin Nous venons de dire comment il est possible de stabiliser artificiellement le pH d'un milieu. Il faut savoir qu'il n'existe pas que des tampons artificiels, et que c'est précisément par l'usage de tampons naturels que le corps humain stabilise son pH intérieur. On peut citer les deux principaux tampons du corps humain

- Tampon acide carbonique / ion hydrogénocarbonate : $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$
- Tampon dihydrogénophosphate / hydrogénophosphate : $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

Ces tampons permettent notamment de maintenir le plasma sanguin à un pH d'exactement 7,4.

De l'hyperventilation à la syncope Un plongeur qui inspire et expire profondément à répétition fait une hyperventilation. Dans le cas du plongeur, l'hyperventilation provoque une alcalinisation du sang : il devient basique. En effet, l'équilibre de la réaction



est déplacé par l'évacuation de $\text{CO}_2(\text{g})$ donc la consommation des ions oxonium : le pH augmente. Lorsque la ventilation est très rapide, la chute de la concentration en H_3O^+ devient trop importante pour être compensée immédiatement par les autres systèmes. Le pH du sang va alors augmenter significativement. Le fonctionnement des cellules cérébrales, qui sont très sensibles au pH, est alors perturbé. Cela entraîne des sensations de vertige et d'engourdissement, qui aboutissent finalement à une perte de connaissance si l'hyperventilation se prolonge. Inversement, au cours d'une plongée en apnée, lorsque l'on bloque la ventilation pulmonaire, le dioxyde de carbone produit par les cellules n'est plus évacué par les poumons. Cela aboutit à une accumulation d'ions H_3O^+ dans le sang, et donc à une acidification progressive du sang.

Bonus : solutions tampon et pH mètre On les utilise pour l'étalonnage du pH-mètre.

Bonus : acides aminés, zwitterion Dans le corps humain, caractérisé par un pH neutre, les acides aminés n'existent que sous forme zwitterionique. On peut appliquer ce résultat aux enzymes, qui est une protéine dotée de propriétés catalytiques. Le fait que les acides aminés existent sous une certaine forme bien définie en milieu biologique constitue un facteur essentiel pour l'activité catalytique des enzymes. De façon générale, une enzyme ne peut fonctionner correctement que dans une gamme très restreinte de pH : on peut citer la pepsine, une enzyme de l'estomac, efficace seulement pour un pH aux alentours de 3 (entre 1,8 et 4,4), ou encore la trypsine, une enzyme des intestins, efficace seulement pour un pH aux alentours de 8 (entre 7,5 et 8,5).

Bonus : régulation du pH d'un aquarium En mesurant le pH, on régule le taux d'injection de CO_2 dans l'aquarium pour réguler le pH.

Conclusion

On a défini, quantifié et relié entre eux les concepts d'acides, de bases et de pH. On a mis en évidence une propriété fondamentale qui est que la modification de la composition chimique d'un système acido-basique à l'équilibre varie avec le pH et réciproquement. C'est pour cela que les brasseurs, les aquariophiles et les propriétaires de piscine contrôlent le pH de leurs solutions aqueuses. Les organismes vivants (enzymes pour la bière, poissons pour les aquariums et humains dans les piscines) fonctionnent correctement à pH fixé et/ou composition chimique donnée, d'où la nécessité de connaître le pH d'un brassin/aquarium/piscine pour si besoin l'ajuster. Dans le cas du corps humain, les milieux biologiques auto-régulent leur pH grâce à des tampons.

Nous avons ici uniquement traité le cas d'un acide ou d'une base réagissant avec l'eau. Il est également possible de faire réagir un acide quelconque avec une base quelconque, et pas forcément en solution aqueuse. Ces réactions sont des réactions acido basiques et possèdent des propriétés intéressantes leur permettant d'être des réactions support de certains contrôles de qualité

Au cours de cette leçon, on a réussi à préciser ce qui est entendu en chimie lorsque l'on parle d'espèces acides ou basiques, et on a notamment quantifié à travers le pH et le pK_a la manière dont on pouvait classer la force de ces acides. Le cas de l'eau étant très particulier, puisqu'il s'agit du solvant le plus fréquent pour notre vie de tous les jours, on a introduit la gamme pH standard pour l'eau comme allant de 0 à 14, et divisé les acides et bases selon s'il

sont faibles (réactions équilibrées) ou forts (réactions totales). Bien entendu, pour divers acides forts, il est toujours possible de les comparer, mais pas dans l'eau. Dans la vie de tous les jours, et notamment dans le milieu de la santé, le contrôle de l'acidité d'un milieu est très important. Vous savez sûrement par exemple qu'il existe des médicaments contre les brûlures d'estomac pour réguler l'acidité de celui-ci. Mais le plus important à l'échelle du corps humain reste le pH du milieu sanguin, qui doit rester strictement égal à 7.40 pour que toutes les molécules y fonctionnent correctement. Une variation de pH de seulement 0.1 ou 0.2 peut entraîner la mort.

Ouverture : pluies acide et conservation des monuments ➤ Belin TS p35.

Ouverture : influence de l'augmentation de CO₂ atmosphérique sur le pH océanique. ➤ Wikipedia.
L'acidification de l'océan est la diminution progressive du pH des océans. Il a été estimé que de 1751 à 2004, le pH des eaux superficielles des océans a diminué, passant de 8,25 à 8,14. Cette acidification a au moins trois causes anthropiques identifiées :

- l'absorption de dioxyde de carbone atmosphérique d'origine anthropique. Quand le CO₂ se dissout, il réagit avec l'eau pour former un équilibre d'espèces chimiques ioniques et non-ioniques : dioxyde de carbone libre dissous (CO₂ (aq)), acide carbonique (H₂CO₃), bicarbonate (HCO₃⁻) et carbonate (CO₃²⁻)
- l'absorption par l'océan de pluies ou d'eaux météoriques ou de ruissellement acidifiées par divers composés azotés anthropiques dits azote réactif. Ces composés sont issus (directement ou indirectement par photochimie) de la circulation motorisée, de l'agriculture et du chauffage qui dégagent des oxydes d'azote, source d'acide nitreux et d'acide nitrique qui contaminent l'atmosphère puis les mers via les pluies et les cours d'eau.
- l'absorption de composés soufrés issus des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz). Le soufre, lors de la combustion se transforme en effet en dioxyde de soufre, source d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. La plupart des navires de marine marchande et de marine de guerre utilisent encore des combustibles lourds très polluants et notamment sources d'aérosols soufrés. Ils sont une source importante d'aérosols atmosphériques.

OU sécurité sur le mélange acide fort base forte

Compléments

Conservation des solutions basique Les solutions d'hydroxyde de sodium (soude) se "carbonatent" au fil du temps, il y a formation d'ions carbonates et la concentration de la solution n'est donc pas constante au cours du temps. Le dioxyde de carbone contenu dans l'air se solubilise dans la solution, puis une réaction acido basique a lieu entre les ions hydroxydes et le dioxyde de carbone pour former les ions carbonates.

Compétence « valider » : la mesure de pH doit s'accompagner d'une réflexion sur les incertitudes. Il a été proposé ici une incertitude de $\pm 0,02$ unité pH, soit directement la valeur indiquée sur la notice de l'appareil. Ce n'est pas forcément aussi simple pour une évaluation de type B et les notices peuvent être ambiguës. Si la notice n'est pas explicite et donne une simple valeur, on peut considérer que le fabricant indique là une tolérance qui correspond à l'erreur maximum. Dans ce cas, l'incertitude type sur la mesure seule est plutôt la tolérance divisée par racine de 3. Attention, ceci ne prend pas en compte les erreurs commises lors de la préparation des solutions qui sont totalement indépendantes de l'appareil mais qui ont évidemment une influence sur le pH.

Le sang a été choisi pour introduire les solutions tampons. Attention, il est (normalement...) à 37°C ce qui change très sensiblement les constantes. Par ex, $K_e = 2 \cdot 10^{-14}$ au lieu de 10^{-14} .

On peut aussi mentionner que les réactions avec acide fort sont exothermiques. C'est fait dans les livres.

Les gants ne sont pas utiles pour manipuler des solutions diluées. Ils le seraient en revanche si on devait prélever du Destop, un produit pourtant grand public...

Pour diluer un acide concentré ($> 1 \text{ mol/L}$) on doit effectivement veiller à verser l'acide sur l'eau. Pour un acide dilué en revanche, pas de risque si on fait l'opération dans le « mauvais » ordre.

On rappelle qu'il y a 55 mol d'eau par litre d'eau, ce qui est un bon ordre de grandeur à avoir pour comparer aux concentrations. De même, il est bon de connaître grossièrement la concentration des acides concentrés disponibles au laboratoire. Par exemple, la concentration maximale d'acide chlorhydrique (solution à saturation, 37% en masse dite « HCl fumant ») est de l'ordre de 10 mol/L (12 mol/L).

Questions

- Différenciation des acides forts (emploi d'autres solvants).
- Mélange de produits ménagers = danger ?
-
- Distinction chlorure d'hydrogène/acide chlorhydrique. Etat physique ? Le premier est gazeux, le deuxième en solution.
- Constitution du pHmètre ? « calcul » du pHmètre ? Réalisation et principe étalonnage ?
- Efficacité solution tampon ?
- 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.
- 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 K_a ou K_e , 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 ? (loi de dilution d'Oswald)
- Suite aux différentes valeurs de pH du sang donnés dans la leçon : Comment varie pK_e avec la température ? Combien vaut-il à 37 °C ? 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 pK_a extrapolée à partir d'étude dans différents solvants, il faut que ce solvant soit amphotère pour avoir une autoprotolyse.
- Méthode de la RP.
- J'ai posé la question de l'influence de l'augmentation de CO₂ atmosphérique sur le pH océanique.
- Il fut un temps où mesure la puissance d'une nation = tonnage d'acides et de bases qu'elle était capable de produire. Quels sont les acides couramment fabriqués et utilisés par l'industrie chimique ? Principales utilisations ?
- Les bases en solution ne peuvent pas être conservés longtemps. Pourquoi ?
- Autres parties de la chimie de solutions qui peut être traitées avec le modèle de l'échange de particules ? échange d'électron : oxydoréduction. Echange de ligand.
- Influence de la Température ? Loi de Van't Hoff
- Homogénéité des formules de K_a et K_e. Concentration standard ?
- Efficacité solution tampon ?
- Mélange de produits ménagers = danger ?
- Distinction chlorure d'hydrogène/acide chlorhydrique. Etat physique ? Manip du jet d'eau ?
- Constitution du pHmètre ? « calcul » du pHmètre ? Réalisation et principe étalonnage ?
- Spectrophotométrie. Lien entre hauteurs pic absorption et concentration ?
- Quelles sont les limites d'applications de la formule $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$?
- Comment définiriez-vous la notion de pH dans le supérieur ?
- Pourquoi introduire le c standard ?
- D'où vient l'origine de l'échelle du pH ? Pourquoi a-t-on pH [0 ; 7] pour les solutions acides ? Et [7 ; 14] pour les solutions basiques ? Quand peut-on dire qu'un acide est fort ?
- Que pensez-vous de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ? Dans quel sens est-elle favorisée ?
- Comment définit-on l'équilibre thermodynamique ?
- Comment savoir dans quel sens évolue une réaction ?
- Pourquoi le pK_a de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) est-il plus bas que celui de l'acide éthanoïque ?
- Quand est-ce qu'on voit le pH et comment, au collège ? 3e
- Comment la notion est-elle amenée et comment évolue-t-elle en seconde ?
- Nécessaire de mettre des gants pour manipuler du vinaigre (pour désigner l'acide éthanoïque à 10-2) ?
- K_a sans units, l'élève pige pas parce qu'on a des concentrations, comment lui expliquez-vous ?
- Comment on sait si une réaction est totale ? Quel outil d'étude ? (la constante de réaction)
- Définition du pH valable pour exactement C < 0,1 mol/L ? Pourquoi ? Expliquer physiquement ce qu'il se passe.
- Comment montrer expérimentalement la différence acide fort/faible à des lycéens qui découvrent le sujet ?
- Comment fonctionne un indicateur coloré ?

- Vous avez donné K_e à 25 °C, la valeur est la même aujourd'hui? Plus haute ou plus basse? Comment vous le montrez?
- L'eau a-t-elle un pH de 7 sous la chaleur accablante du jour? Sinon plus haut ou plus bas? Vous faites cette leçon quand dans l'année?
- L'autoprotolyse de l'eau est-elle endo ou exoth? Dans quel sens se déplace l'équilibre si la température augmente?
- Pouvez vous nous donner quantitativement la variation de K_e avec T ?
- Pour l'absorbance du BBT, qu'est-ce que vous pouviez faire de plus?
- Quels sont les types d'acide que vous connaissez? C'est quoi un acide de Lewis? C'est quoi un acide d'alcool? Acide de Lewis, acide carboxylique, acide gras, acide aminé.
- Un élève calcule un pH avec une concentration en mol/m³, que lui dites vous?
- Pourquoi dans les équations des constante d'acidité la concentration de l'eau (le solvant) est 1? Activité.
- Le NH₃ c'est sous quel 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? grosse concentration, activité.
- **Quelle est la définition de l'activité? Comment calculer une activité?** coefficient d'activité et théorie
- 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? On met l'acide dans l'eau pour éviter les éclaboussures d'acide, en effet on a souvent un plus grand volume d'eau à ajouter. c'est que l'eau absorbe et disperse bien la chaleur produite par la réaction avec un acide concentré. Si on verse de l'eau dans de l'acide sulfurique concentré, l'acide est visqueux et mauvais conducteur de la chaleur : chaque goutte d'eau va surchauffer bouillir et éclabousser. l'eau pure a une concentration d'environ 55 moles/L, ce qui est supérieur à la concentration des acides usuels. *Acide dans l'eau : BRAVO Eau dans acide : SUICIDE!*
- 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 c_0 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'écrit 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?
- Comment montrer expérimentalement la différence acide fort/faible à des lycéens qui découvrent le sujet? Comment fonctionne un indicateur coloré? Vous avez donné K_e à 25 °C, la valeur est la même aujourd'hui? Plus haute ou plus basse? Comment vous le montrez? L'eau a-t-elle un pH de 7 sous la chaleur accablante du jour? Sinon plus haut ou plus bas? Vous faites cette leçon quand dans l'année? L'autoprotolyse de l'eau est-elle endo ou exoth? Dans quel sens se déplace l'équilibre si la température augmente? Pouvez vous nous donner quantitativement la variation de K_e avec T ? Pour l'absorbance du BBT, qu'est-ce que vous pouviez faire de plus

- 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 NH 3 c'est sous quel phase aux CNTP ?
- 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 c^0 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 ?
- 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 ?
- Quelles sont les limites d'applications de la formule $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$? - Comment définiriez-vous la notion de pH dans le supérieur ? - Pourquoi introduire le c^0 ? - Que signifie le symbolisme double flèche, flèche simple dans les équations de réaction ? - D'où vient l'origine de l'échelle du pH ? - Pourquoi a-t-on pH [0 ; 7] pour les solutions acides ? Et [7 ; 14] pour les solutions basiques ? - Quand peut-on dire qu'un acide est fort ? - Que pensez-vous de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ? Dans quel sens est-elle favorisée ? - Comment définit-on l'équilibre thermodynamique ? - Comment savoir dans quel sens évolue une réaction ? - Pourquoi le pKa de l'acide lactique est-il plus bas que celui de l'acide éthanoïque ?
- Quand est-ce qu'on voit le pH et comment, au collège ? (classe précise !) Comment la notion est-elle amenée et comment évolue-t-elle en seconde ? Et encore des questions sur le collège... A quelle section est destinée votre leçon ? On voit quoi à ce sujet en STL ? Nécessaire de mettre des gants pour manipuler du vinaigre (pour désigner l'acide éthanoïque à 10-2) ? KA sans units, l'élève pige pas parce qu'on a des concentrations, comment lui expliquez-vous ? (c standard !!!) Comment faire comprendre à n élève que la réaction de dosage ici est totale ? Comment on sait si une réaction est totale ? Quel outil d'étude ? (la constante de réaction). Définition du pH valable pour exactement $C < 0,1 \text{ mol/L}$? Pourquoi ? Expliquer physiquement ce qu'il se passe. Comment on écrit une constante de réaction ? On a pas compris comment est constituée l'électrode du pHmètre : une, deux électrodes ? Leur nom ? De quoi est constituée l'électrode de verre ?

Passage de Yohann

Plan : I) Quelques définitions a)pH b)acides et bases c) le cas de l'eau d)pH et acide II) réactions acido-basiques a) constante d'acidité b) lien au pH c) diagrammes de prédominances d) force relative

Introduction. Acide Base, jus de citron, eau de javel, picotement, coca. Rapide illustration avec papier pH de différents liquides.

I) 1) Définition. pH (potentiel hydrogène, ion oxonium, concentration à l'équilibre, normaliser par c^0 la concentration standard). 2) Exemple de l'acide acétique + eau = acétate + H_3O^+ . Définition d'un acide : espèce susceptible de libérer un proton. Définition d'une base. Puis généralisation avec $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Définition d'un couple acide base. 3) Que ce passe-t-il avec de l'eau ? Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ puis $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$. Définition de ampholyte : à la fois base et acide. Définition de l'autoprotolyse de l'eau. Produit ionique K_e de l'eau. Le retrouver avec $\text{pH}(\text{eau}) = 7$ et neutralité $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{O}]$. Définition d'un milieu acide, milieu basique. Schéma sur axe de pH horizontal, coloriage des zones acides/basiques. Définition de la constante d'acidité K_A , du $\text{p}K_A$. Ordre de grandeur des $\text{p}K_A$. Constante de basicité. Manip : mélange équimolaire d'acide acétique et ion acétate dans un bécher $\rightarrow$ mesure du pH et comparaison au $\text{p}K_A$ tabulé (ne pas oublier les incertitudes). **Causes de variation : $\text{p}K_A$ est tabulé à 25 degrés, variation de concentration à cause de la volatilité des réactifs.** Domaines de prédominance, majorité. Schéma sur axe pH. **Dire pourquoi on doit mettre des gants pour manipuler des produits, danger.** Force d'un acide, manip pour les comparer. Acides forts/bases fortes. Exemples : acide chlorhydrique, acide sulfurique (diacide), acide nitrique, hydroxyde de sodium NaOH, oxyde de potassium KOH. Acides faibles/bases faibles.

Questions

Pourquoi pH entre 0 et 14 ?

Dépendance de K_e avec la température. Loi de Van't Hoff. $\Delta_r H^0$ l'enthalpie standard de la réaction d'auto-protolyse, qui vaut $\Delta_r H^0 = 56,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K (25°C). $\Delta_r H^0 > 0$ donc quand T augmente, K_e augmente.

Doubles flèches, simple flèche, signe égal. Dans le programme, les acides/bases introduisent la notion d'équilibre/réaction quantitative, distinguées avec le formalisme des flèches. Pourquoi utiliser une concentration standard dans la déf. des constantes d'acidité ? On devrait écrire les activités. C'est pas au programme du lycée d'écrire les concentration standard. Connaitre les 7 dimensions USI (au pgm).

Pourquoi ne pas laisser des électrodes de pH trop longtemps dans une solution acide/basique, risque de capter H^+ continuellement, saturer les électrodes, désaturer le calomel.

Electrode combinée. Fonctionnement d'un pH-mètre.

Prédominance : autour de pK_a , majoritaire : en dessous de pK_a-1 et au dessus de pK_a+1 .

Mécanisme de Brutus pour l'échange du proton.

Limite 0-14 ? Au delà, on n'est plus en solution diluée. Nivellation des acides forts en solution aqueuse. Si on change de solvant (organique), on peut distinguer la force des solvants. Murs de solvant en courbe I-E.

Commentaires

Ne pas oublier les concentrations standard, les superscript "eq" pour les constantes d'équilibre. Adopter un code couleur acide et base au tableau.

Diagramme de distribution. (ps pour nous : j'en mettrais bien un quelque part dans la leçon, par exemple pour comparer acide fort et faible, monte à 100% beaucoup plus tôt/tard.) "pour les exercices, dans les livres, pour le bac"

Equimolaire, éviter ce mots au lycée. Faire des tableaux d'avancement.

Debrief

Ne pas tremper le papier pH. Prendre une goutte et la mettre sur le papier.

Checker si les bouquins sont en accord avec le programme.

Chiffres significatifs à l'oral.

Incertitudes relatives, absolue. Type A avec les mesures de tous les binômes. Différence avancement final, maximal. Concentration en masse, en quantité de matière (pas massique, pas molaire).