

LC 4 : Acides et bases faibles

Niveau : Terminale générale (enseignement de spécialité)

Prérequis

- Notion mathématique : fonction logarithme et équation du second degré
- Réactions d'oxydoréduction (ça se discute)
- Tableau d'avancement
- Équilibre chimique

Expériences

- ☕ Test présence d'ion CO_3^{2-} via abaissement du pH.
- ☕ Mesure d'une constante d'acidité de l'acide éthanoïque
- ☕ Mise en évidence de l'effet tampon avec l'acide éthanoïque
- ☕ Simulations dozzzaqueux

Table des matières

1	Notion d'acidité	2
1.1	pH d'une solution aqueuse	2
1.2	Acide et base de Brønsted	3
1.3	Rôle de l'eau	3
1.4	Réactions acido-basiques	3
2	Acides et bases en solution aqueuse	4
2.1	Force d'un acide	4
2.2	Constante d'acidité	5
2.3	Relation en pKa et pH	6
3	Exploiter la notion d'acide faible	6
3.1	Notion de solution tampon	6
3.2	Influence de la force des acides lors d'un titrage	7

Introduction

La notion d'acidité est présente dans la vie de tous les jours, celle de pH également. On peut penser aux pluies acides qui détériorent les bâtiments en calcaire, à l'acidité du vinaigre, du citron... On peut alors se demander : quel est le point commun entre ces situations ?

But

L'objectif de la leçon est de comprendre les notions d'espèces acides (basiques), de solutions acides (basiques) puis de comprendre comment quantifier ces notions pour enfin s'en servir expérimentalement (effet tampon, titrages).

1 Notion d'acidité

On utilise régulièrement le terme d'acide ou basique pour qualifier des solutions que l'on côtoie quotidiennement comme le vinaigre ou le citron. Le point commun entre ces solutions est une forte concentration en ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$. C'est le point clé de la leçon.

1.1 pH d'une solution aqueuse

Pour quantifier les variations de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$, variant sur plusieurs ordres de grandeur, il est commode d'introduire le pH défini à partir du cologarithme de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Définition

On appelle pH d'une solution aqueuse la quantité : $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{C}^\circ} \right)$.

On remarquera qu'une solution est d'autant plus acide, c'est à dire riche en H_3O^+ , que son pH est faible. La relation entre le pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est pas linéaire : une variation de pH de 1 conduit à un facteur 10 sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

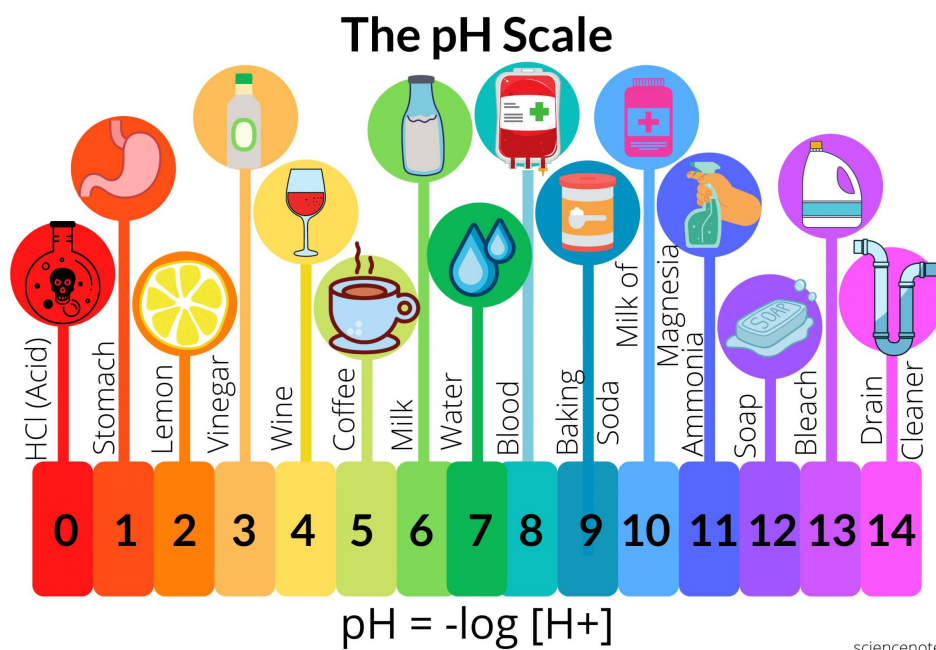


FIGURE 1 – Table de différents pH pour différentes solutions.

1.2 Acide et base de Brönsted

Le pH permet de décrire quantitativement une solution acide. Quel est alors le lien entre une telle solution et une espèce acide ? Il existe en chimie plusieurs façon de définir une espèce acide ou basique. Nous utiliserons ici la théorie de Brönsted.

Définition

Acide : Espèce capable de céder au moins un proton $[H^+]$.

Base : Espèce capable de capter au moins un proton $[H^+]$.

On définit alors, à l'instar des demi-équations électroniques vues en oxydoréduction, des demi-équations acido-basiques :



Cette demi-équation permet de faire le lien avec la définition d'acide et de base. Dans le sens direct, AH joue le rôle d'acide puisqu'il cède un proton au milieu tandis que dans le sens indirect, A^- joue le rôle de base puisqu'elle capte un proton. On appelle le couple AH/A^- un couple acido-basique. En voici quelques exemples : l'acide éthanoïque CH_3COOH/CH_3COO^- , l'acide carbonique : H_2CO_3/HCO_3^- , l'ion ammonium NH_4^+/NH_3 .

1.3 Rôle de l'eau

Dans le cadre du programme, le solvant utilisé est l'eau. Or l'eau joue un rôle tout particulier : elle est présente dans deux couples acido-basique : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- . Elle peut donc à la fois jouer le rôle d'acide et de base. On dit que l'eau est un ampholyte.

Définition

Ampholyte : Espèce intervenant en tant qu'acide et base dans deux couples acido-basiques.

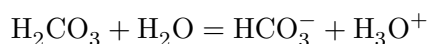
A partir des deux demi-équations acido-basique de l'eau, on peut construire la réaction chimique suivante appelée autoprotolyse de l'eau :



La constante d'équilibre de cette réaction est $K_e = 10^{-14}$. Elle est donc très peu avancée en faveur des produits. Par ailleurs, on trouve que pour le l'eau pure à $25^\circ C$, la concentration à l'équilibre en H_3O^+ est $10^{-7} M$. Le pH de l'eau pure est donc de 7.

1.4 Réactions acido-basiques

Pour comprendre l'effet de l'ajout d'un acide dans l'eau, considérons le cas du couple de l'acide carbonique : H_2CO_3/HCO_3^- . En considérant les demi-équations acido-basiques de l'acide carbonique et de l'eau en tant que base, on obtient en les sommant :



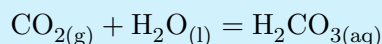
L'ajout d'un acide dans l'eau conduit à une augmentation de $[H_3O^+]$ et donc à une diminution du pH. On peut illustrer cela à l'aide de l'expérience suivante.

Expérience

Référence : Pas de référence particulière

Matériel, description :

Remplir un bécher d'eau du robinet. Mesurer son pH à l'aide d'un pH-mètre. Souffler dans le bécher à l'aide d'une paille. En soufflant quelques secondes on observe une diminution du pH de quelques dixièmes. Une minute suffit à abaisser le pH de 1. L'air expiré, riche en $\text{CO}_{2(g)}$. On déplace l'équilibre de solubilisation suivant :



On forme de l'acide carbonique dans le bécher. On s'attend donc à une diminution du pH, qui est observée expérimentalement.

On peut à ce moment faire le lien avec l'acidification des océans, dont un des facteurs aggravants est le déplacement de l'équilibre de solubilisation du $\text{CO}_{2(g)}$ dans l'eau par ajout de ce dernier dans l'atmosphère.

Transition

Cette partie nous a permis d'établir le lien entre une solution acide et une espèce acide au sens de Brønsted. Pour le moment, nous n'avons pas précisé si les réactions acido-basiques dans l'eau étaient équilibrées ou non. Ce point constituera l'objectif de la prochaine partie.

2 Acides et bases en solution aqueuse

2.1 Force d'un acide

Pour expliciter le caractère total ou non des réactions acido-basiques, considérons les expériences suivantes :

Expérience

Référence : Pas de référence particulière.

Matériel, description :

On considère le couple acido-basique HCl/Cl^- . On suppose d'abord que la réaction dans l'eau est totale. On obtient le tableau d'avancement suivant :

	$\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
Initial	c_0	X	0	0
Final	0	X	c_0	c_0

On prenant $c_0 = 0.1\text{M}$, on obtient, si la réaction est totale, un pH final de 2. On vérifie expérimentalement à l'aide d'un pH-mètre que le pH vaut bien 2.

On effectue la même expérience avec l'acide éthanóïque (même concentration). On obtient cette fois-ci un pH de 3.4. On en déduit que notre hypothèse de calcul est fautive : la réaction de l'acide éthanóïque dans l'eau n'est pas totale.

Ces expériences permettent de mettre en évidence deux classes d'acides : ceux qui réagissent de façon quantitative avec l'eau et les autres.

Définition

Acide (base) fort : Espèce réagissant quantitativement avec l'eau.

Acide (base) faible : Espèce réagissant non quantitativement avec l'eau.

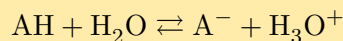
Les acides forts réagissent quantitativement avec l'eau. Les bases conjuguées formées sont dites indifférentes dans l'eau. L'étude de ces espèces présente peu d'intérêt pour le moment. Les acides faibles au

contraire sont en équilibre dans l'eau avec leur base conjuguée. L'équilibre de cette réaction acido-basique nous intéresse pour comparer les différents acides faibles.

2.2 Constante d'acidité

Définition

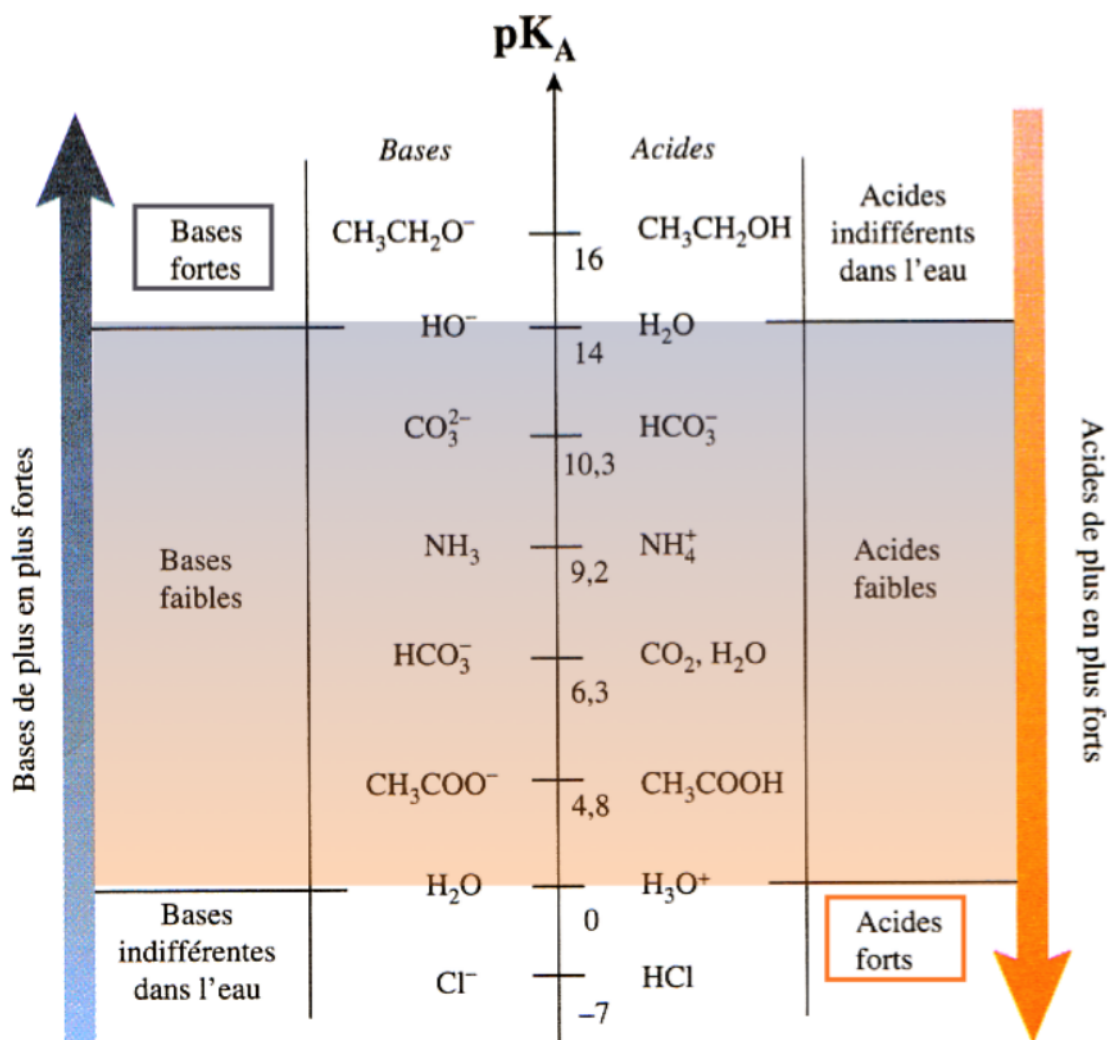
Constante d'acidité : Constante d'équilibre de la réaction équilibrée d'un acide faible dans l'eau :



Elle est notée K_a . De façon analogue au pH, on introduit une grandeur plus commode pour comparer les acides : le pKa.

$$\text{pKa} = -\log(K_a)$$

Le pKa est d'autant plus faible que le K_a est élevé et donc que la réaction de l'acide dans l'eau avance dans le sens direct et forme donc une plus grande quantité d'ion H_3O^+ . On retiendra qu'un acide faible est d'autant plus fort que son pKa est faible. Voici quelques exemples du pKa de couples acido-basiques.



à partir de : Chimie/PCSI collection Hachette

FIGURE 2 – Table de différents pH pour différentes solutions.

2.3 Relation en pKa et pH

On souhaite déterminer, dans le cadre de la deuxième expérience par exemple, le pH final d'une solution dans laquelle un acide faible a été introduit. Pour cela on utilise l'égalité entre le quotient réactionnel et la constante de réaction à l'équilibre :

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

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Expérience

Référence : Pas de référence particulière.

Matériel, description :

On va déterminer la constante d'acidité de l'acide acétique. Titration classique de l'acide acétique (même si on veut pas déterminer la concentration puisque la manip imposée était déterminer une constante d'acidité). Le pH au cours du dosage est donné par la relation : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{V}{V_{eq} - V}$. On choisit de discuter des incertitudes sur la grandeur mesurée avec une estimation graphique de la largeur à mi hauteur sur la dérivée du pH en fonction du volume.

Transition

On a vu la notion d'espèce, on a introduit de quoi quantifier leur force, on peut maintenant présenter quelques exemples d'applications : les solutions tampons et le choix des réactions de titrages.

3 Exploiter la notion d'acide faible

3.1 Notion de solution tampon

Définition

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie très peu par l'ajout d'une quantité modérée d'acide (ou base) ou par dilution. On considérera modérée une quantité de matière petite devant la quantité de matière du couple formant de tampon.

Avec la relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{V}{V_{eq} - V}$, on a directement :

$$\left(\frac{d^2 \text{pH}}{dV^2} \right)_{V=\frac{1}{2}V_{eq}} = 0$$

On montre aussi les courbes du pH dans les deux cas en exagérant le trait pour le tampon plus concentré : la zone tampon est beaucoup plus grande !

Expérience

Référence : Pas de référence particulière.

Matériel, description :

On crée deux solutions tampons en acide acétique : l'un avec des concentrations en CH_3COOH très concentrée (typiquement fait avec les 17 M), ramené à $\text{pH} = \text{pKa}$ par ajout de soude concentrée, et l'autre avec les mêmes concentrations qu'à la première expérience. On fait en sorte d'avoir le même volume pour les deux tampons, et on ajoute un même volume d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0.1 M. On constate alors que le pH varie très peu pour le tampon ayant la solution concentrée, contrairement à l'autre tampon où le pH augmente beaucoup plus.

3.2 Influence de la force des acides lors d'un titrage

On montre des simulations faites avec dozzzaqueux de deux titrages de $V_0 = 100$ mL d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 0.01$ M par l'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0.1$ M. Et pareil en remplacement l'acide éthanoïque par les ions ammonium.

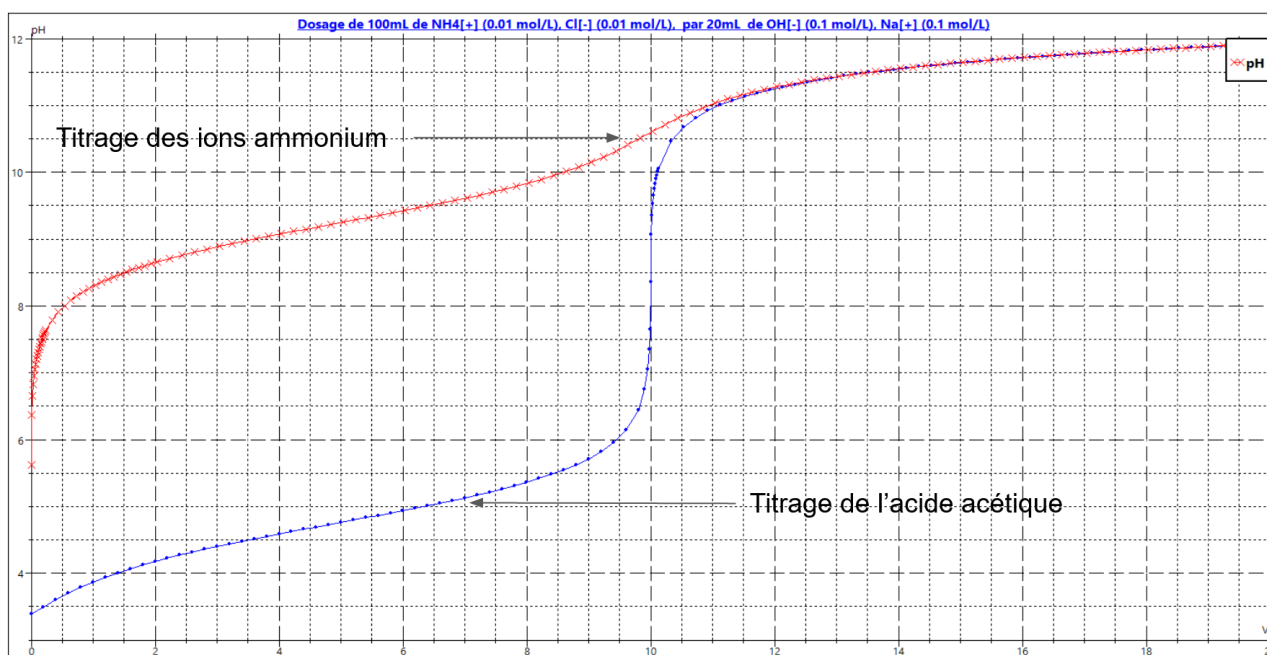


FIGURE 3 – Illustration écart en pKa pour le titrage par la soude à 0.1 M de 100 mL d'acide acétique, de 100 mL d'ions ammonium.

Conclusion

Message clé

Le rôle de la constante d'acidité pour comparer la force d'un acide. Grandeur clef pour comparer différents couples acidobasiques, et comment l'exploiter dans nos choix de réactions de titrages.

Compléments

Questions

- **Pourquoi le pH augmente au tout départ du titrage ?** On observe une augmentation du pH due aux ions H_3O^+ formé par l'équilibre entre l'eau et l'acide. On observe la courbe pour la réaction $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$.
- **Autre application : indicateur coloré. Pourquoi le programme décide d'en parler à ce moment là ?** Les deux espèces (acide, base) n'ont pas la même couleur. On en met peu pour pouvoir négliger leur réaction et n'interviennent pas dans les équations bilans.
- **Comment choisir son indicateur coloré ?** Selon la zone de virage de la réaction qui nous intéresse..
- **Pourquoi les courbes de titrages des ions ammonium et de l'acide acétique sont différentes ?** L'écart en pKa traduit le fait que la réaction de titrage sur les ions ammonium est moins quantitative que celle de l'acide acétique. (la pente au point d'inflexion est lié au ΔpK_a)

- **Questions sur l'incertitude sur le pKa.** Penser à attendre la stabilisation de la valeur du pH puisque on est plus dans les conditions pour lesquels le constructeur dit que l'incertitude vaut 0.01 sur le pH.
- **Pourquoi écrire le C^0 ? Ça signifie quoi pour se qu'il se passe dans le bécher ?** C^0 pour avoir des quantités adimensionnées. Dilution infinie, on va pouvoir négliger les interactions entre les espèces (disons qu'un ion H_3O^+ ne voit que de l'eau par exemple).
- **Différentes définitions d'un acide ?** Lewis.
- **Lien avec la formule de Lewis ?** Voir où sont les hydrogènes plutôt proches de sites électronégatifs qui vont favoriser le départ du proton.
- **Pourquoi deux électrodes pour le pH-mètre ?** Car mesure de différence de potentiel (tension).
- **Qu'est-ce qui fixe le potentiel de l'ECS ?** Schéma électrode etc. et préciser que concentration est fixée car solution saturée.
- **Pourquoi les coraux sont sensibles aux variations de pH ? Sur d'autres systèmes que les coraux ?** Algues collées sur les coraux qui elles sont super sensibles aux variations du pH qui entraînent la décoloration blanches des coraux. Penser aussi au fait que les coraux soient faits de carbonate de calcium qui sont dégradés par l'acidité.
- **Pourquoi enlever l'eau dans les tableaux d'avancement ?** Son activité vaudra 1 puisque en large excès, et en ajouter un petit peu changera pas de beaucoup sa concentration.
- **Comment on fait pour préparer des solutions de façon précise ?** Utiliser la verrerie adaptée et se donner les bons moyens de peser les constituants solides nécessaires à la fabrication de la solution.
- **Quoi entendre par "de façon quantitative" ? Comment le vérifier ?** C'est répondre à la question est-ce qu'on peut négliger les réactifs restants ? Faut doser les réactifs restants (donc trouver une méthode adaptée).
- **Paramètres dont dépendent les constantes d'acidité ?** La température.
- **QVR : Comment adapter-vous vos cours dans le cas d'un élève ayant un handicap visuel sévère (aveugle typiquement) ?** Utiliser l'AVS qui normalement accompagne l'élève en cours. C'est un peu l'intermédiaire logistique entre le prof et l'élève. Donc côté manipulation c'est rapidement limité : il faut donc aussi écrire les descriptions des expériences. Faut essayer de s'adapter. Pttet avoir des "schémas 3D" en relief ? Quelque soit le handicap un plan personnalisé de scolarisation est mis en place avec des référents (enseignant spé, référent MDPH (maison départementale des personnes handicapées)...) et les familles. Ces référents peuvent donner des outils matériels ou astuces ...

Commentaires

- Manque d'intro pédagogique : bien déclarer ses objectifs au début de la leçon.