

LC04 – ACIDES ET BASES

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : Tle S

Bibliographie

✎ *E.S.P.A.C.E. 2020 et 2012,*

→ Base principale

Prérequis

- notions de pH (collège)
- tableaux d'avancement
- constantes de réaction

Expériences

- ☞ Mesures de pH diverses
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1 Acidité	2
1.1 Premières observations	2
1.2 Acides et bases de Brønsted	2
2 Force d'un acide	3
2.1 Réactions totales	3
2.2 Réactions non totales	3
2.3 Échelle d'acidité	4
3 Variations du pH	5
3.1 Diagrammes de prédominance	5
3.2 Solutions tampon	6
4 Remarques sur passages	8
5 Annexes :	8

Introduction

L'acidité est une notion intuitive puisqu'elle fait partie de notre vocabulaire courant. De l'acidité d'un jus de citron à l'acidification des océans on s'est construit une idée qualitative de ce qui était plus ou moins acide. Le but de cette leçon est d'utiliser une approche microscopique pour comprendre l'origine de l'acidité, et de quantifier cette notion.

1 Acidité

1.1 Premières observations

Comparons notre intuition de l'acidité avec sa définition chimique :



Mesure de l'acidité de substances du quotidien au papier pH

  2 min
On mesure le pH de différentes substances quotidiennes en déposant une goutte sur du papier pH avec une baguette de verre : jus de citron, vinaigre, Destop, eau du robinet.

Pour identifier l'origine microscopique de l'acidité, on utilise un outil plus précis pour mesurer le pH : le pH-mètre.



Mesure du pH de différentes solutions au pH-mètre

  2 min
On mesure le pH de solutions de HCl, NaCl puis HCl dilué.

La solution de HCl est acide : quelle est l'espèce responsable de cette propriété ? Une solution de NaCl étant neutre, on peut en déduire que l'acidité provient de la présence des ions H^+ . Cet ion n'existe pas réellement en solution et s'associe à une molécule d'eau pour former H_3O^+ . Le pH diminue quand on dilue la solution donc l'acidité dépend de la concentration des ions H_3O^+ .

On comprend maintenant pourquoi on a défini le pH ou potentiel hydrogène comme échelle d'acidité en posant

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (1)$$

C'est une grandeur log qui permet d'estimer les acidité relatives des solutions. Lorsque le pH augmente de 1 unité, la concentration en ions oxonium augmente d'un facteur 10. Application numérique et comparaison aux concentrations des solutions de l'expérience ci-dessus.

Slide : Échelle de pH On définit une solution neutre $pH = 7$: dans de l'eau pure, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. Les concentrations en H_3O^+ et en son contre-ion HO^- sont alors égales à 10^{-7} M. $pH < 7$ plus d'ions oxonium que l'eau neutre, $pH > 7$ c'est l'inverse.

1.2 Acides et bases de Brønsted

La notion d'acidité, qui était à la base uniquement qualitative, s'est vue dotée d'un caractère quantitatif avec les apports de la théorie de Brønsted-Lowry et du pH.

Un acide est une espèce susceptible de céder un proton. Son ajout dans une solution augmente donc la concentration en H_3O^+ , et diminue le pH.

Une base est une espèce susceptible d'accepter un proton. Son ajout dans une solution diminue donc la concentration en H_3O^+ , et augmente le pH.

Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle il y a transfert d'un proton d'un acide vers une base. Par exemple, lorsqu'on introduit de l'acide éthanoïque (vinaigre) dans l'eau, il se passe la réaction suivante :



Au cours de cette réaction, l'acide acétique a cédé un proton, c'est donc un acide de Brønsted. L'eau accepte un proton pour former H_3O^+ et agit donc comme une base. On remarque qu'on peut associer une base conjuguée à un acide pour former un couple acide/base. La réaction peut avoir lieu dans les deux sens simultanément, d'où la double flèche. Maintenant si on considère la réaction de l'ammoniac avec l'eau :



Ici l'ammoniac joue le rôle de la base, et l'eau de l'acide. L'eau peut donc se comporter à la fois comme une base et un acide : on dit que c'est **un amphotère** (écrire définition au tableau cf rq correction). Elle peut donc réagir sur elle-même selon la réaction suivante appelée autoprotolyse de l'eau :



↓ Si une réaction acido-basique peut s'effectuer dans les deux sens, comment prévoir lequel sera favorisé ? Autrement dit, comment déterminer quelles seront les espèces prédominantes dans la solution ?

2 Force d'un acide

Pour qualifier un couple acide-base, on le caractérise par sa réaction avec l'eau.

2.1 Réactions totales

Si la réaction de l'acide avec l'eau est totale alors on le qualifie d'**acide fort**. C'est le cas de l'acide chlorhydrique qui est le principal constituants des acides gastriques qui permettent la digestion.



Dans ce cas, le calcul du pH d'une solution de concentration apportée c_0 en acide fort se calcule simplement puisque la totalité des espèces en solutions s'est dissociée et donc la concentration en ions oxonium présents après réaction est égale à la concentration apportée en acide fort :

$$\text{pH} = -\log(c_0) \quad (6)$$

2.2 Réactions non totales

Si la réaction avec l'eau est partielle (dire plutôt non totale ou limitée), on parle alors d'**acide faible**. C'est le cas de l'acide carbonique, forme hydratée du dioxyde de carbone que nous respirons :



Dans ce cas les deux espèces du couple acido-basique coexistent en milieu aqueux. On peut donc dire que la réaction a atteint un équilibre, caractérisé par sa constante d'équilibre, appelée ici constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[A^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^o} \quad (8)$$

Pour la rendre sans dimension, on n'oublie pas d'y introduire la concentration standard de référence qui est de 1 mole par litre !

La réaction n'étant pas totale, la valeur de cette constante est généralement faible, c'est pourquoi, comme dans le cas de la concentration en ions oxonium, on préfère travailler avec son cologarithme :

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) \quad (9)$$

Dans ce cas là, la détermination du pH de la solution à l'équilibre est un peu plus délicate et nécessite de construire un tableau d'avancement. Supposons que l'on introduise une quantité de matière n_0 d'acide carbonique dans un volume d'eau V de 50 mL. La concentration apportée en acide est alors $c_0 = \frac{n_0}{V}$, on peut se demander alors quel sera le pH de la solution à l'équilibre ?

Tableau d'avancement

On a alors finalement :

$$K_A = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad (10)$$

que l'on peut ré-écrire comme une équation du second degré selon x :

$$x^2 + K_A x - c_0 K_A = 0 \quad (11)$$

On ne garde que la solution positive

$$x = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4c_0 K_A}}{2} \quad (12)$$

2.3 Échelle d'acidité

Comme on l'a introduit avec les notions précédentes, la force d'un acide est en fait sa capacité à se dissocier dans l'eau. Pour quantifier cela, on définit le coefficient de dissociation de l'acide comme le rapport entre la quantité d'acide dissocié et la quantité d'acide introduite :

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4c_0 K_A}}{2c_0} \quad (13)$$

On voit que cette grandeur dépend de la concentration apportée et que c'est une fonction croissante de la constante d'acidité. Afin de s'affranchir de cette dépendance très spécifique à la situation étudiée, on va donc définir directement la force d'un acide par sa constante d'acidité K_A .

Plus un acide sera fort, plus il se dissociera facilement, ce qui correspond donc à une "grande" constante d'acidité et donc à un faible pKa. Si on trace le coefficient de dissociation de l'acide en fonction de son pKa, on obtient le graphe suivant :

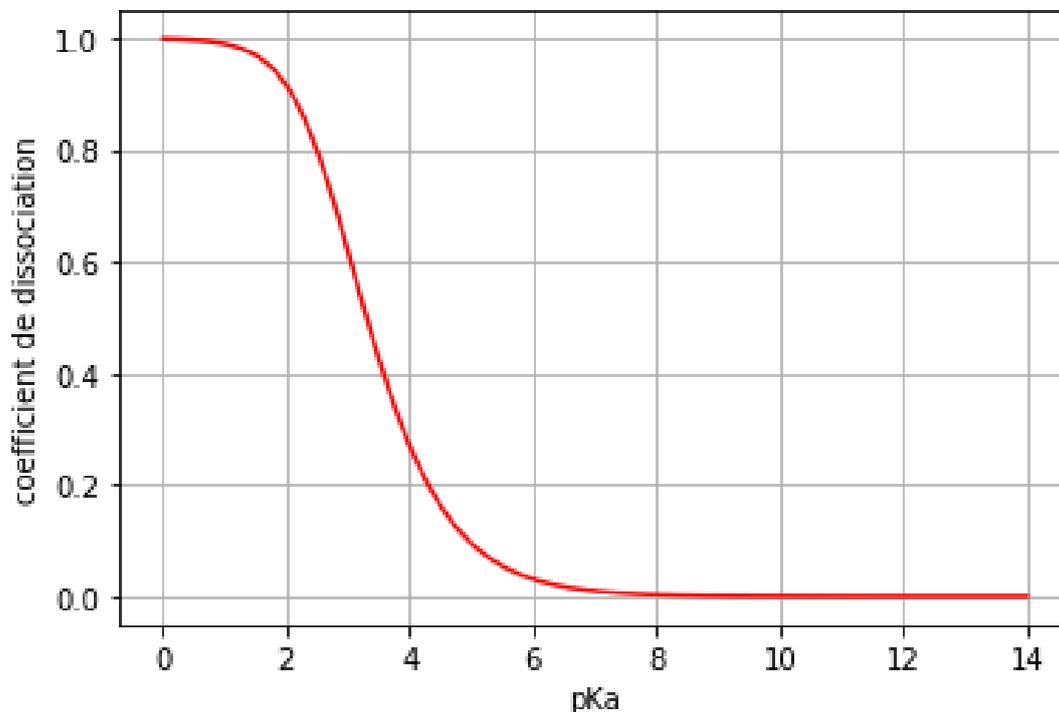


FIGURE 1 – Caption

Le pKa d'un couple acido-basique, et donc sa force, peut se mesurer expérimentalement assez simplement. Essayons par exemple de déterminer le pKa de l'acide éthanóique, acide présent dans le vinaigre. (introduire la relation de Henderson avant ?)



Détermination du pK_A de l'acide éthanoïque

⚡ E.S.P.A.C.E (2012) p. 329

⊖ 5 min

On mesure le pH de différentes solutions avec un rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$ connu puis on trace $pH = f(\log \frac{[A^-]}{[AH]})$. L'ordonnée à l'origine donne le pK_A d'après la relation d'Henderson.

Matériel : voir image en bas

Bien faire la remarque qu'ici on assimile les concentrations effectives aux concentrations apportées !

Faire une échelle de pK_a pour classer toutes les espèces présentées dans la leçon. Dire qu'on peut définir la force des bases de la même manière, plus un acide est fort plus sa base est nul. (introduire pK_b ?)

Parler de l'effet nivelant du solvant : en milieu aqueux les pK_a sont entre 0 et 14 car les couples "limites" sont ceux de l'eau.

↓
Utilité : le pH comme indicateur/imposeur(tampon) d'espèces en solution

3 Variations du pH

3.1 Diagrammes de prédominance

Si l'on reprend la relation de Henderson qu'on a introduite précédemment, on peut calculer les proportions de base et d'acide d'un couple acido-basique en solution en connaissant le pH de cette solution. La répartition des espèces peut alors être représentées simplement sur le graphe suivant :

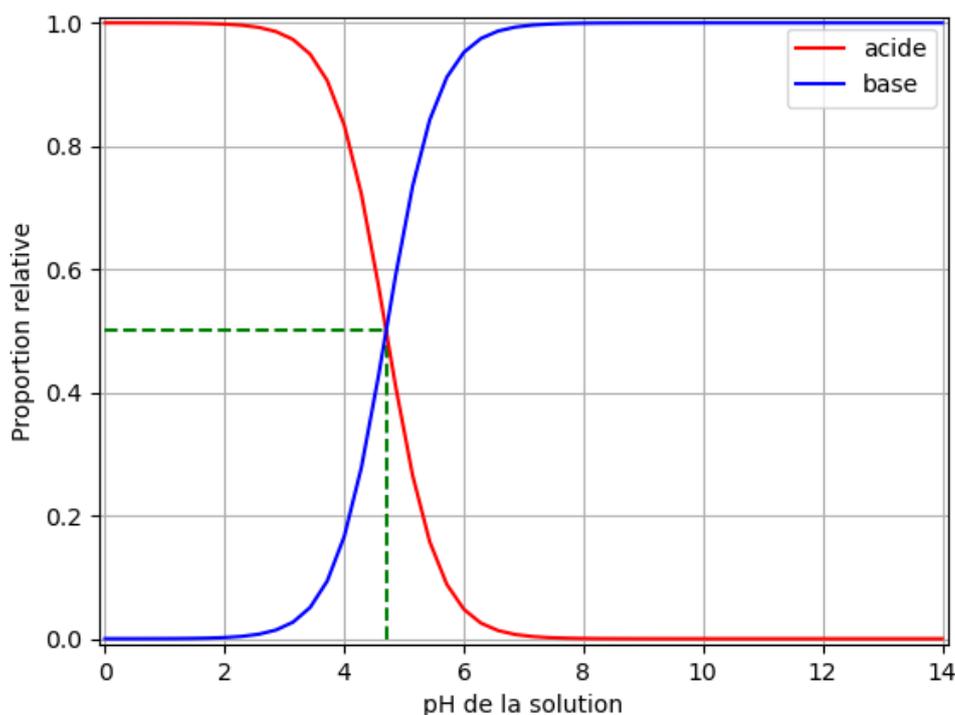


FIGURE 2 – Caption

On voit alors que la répartition des espèces en solution varie de manière très brutale avec le pH de la solution. Dès lors que le pH de la solution s'éloigne du pKa du couple de plus de 1, on voit qu'une espèce est largement prédominante devant l'autre. Lorsque le pH est supérieur au pKa, c'est la forme basique du couple qui domine et lorsque le pH est inférieur au pKa c'est la forme acide qui domine. Dans l'intervalle compris entre pKa-1 et pKa+1, les espèces sont présentes de manière comparable.

On peut illustrer cette notion d'espèce majoritaire avec un diagramme plus simple : un diagramme de prédominance. (au tableau) et redire la même chose. Exemple avec l'acide étudié.

Ces diagrammes sont très simples dans le cas d'un couple acido-basique standard mais ils peuvent s'avérer plus riche dans certains cas, comme celui des acides alpha-aminés. Les acides alpha-aminés sont des molécules omniprésentes dans le vivants et qui sont les briques de fabrication des protéines. Ils ont la forme suivante : NH_3 et CO_2 . Ils sont donc engagés dans deux équilibres acido-basiques en solution : celui lié au groupement amine de pka et celui lié au groupement carboxyle de pka. Si on trace son diagramme de prédominance :

Le pH sanguin variant entre 7.35 et 7.45, dans le vivant, les acides alpha-aminés sont sous la forme doublement chargée.

3.2 Solutions tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution modérée, ou par addition de petites quantités d'acide ou de base. Si on utilise les courbes de distribution $\text{pH} = f(C)$, on voit que c'est le cas lorsque les deux espèces du couple acide/base sont présentes en quantités comparables. L'efficacité d'une solution tampon est donc limitée à l'intervalle de pH $[\text{pKa}-1, \text{pKa}+1]$. Les milieux biologiques, comme le sang on intérêt à être tamponnés pour maintenir leur équilibre. Le sang est tamponné par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, efficace autour du pH physiologique 7,4.

Test du pouvoir tampon de la solution équimolaire d'acide acétique précédente



⊖ 2 min

On la solution dans laquelle l'acide éthanoïque et sa base ont été introduits en quantités égales. Ajout d'une faible quantité d'eau, on mesure le pH et on le compare à sa valeur avant dilution.

Matériel :

Conclusion

Questions

- Vous dites que le papier pH est moins précis que le pH-mètre. Quelles sont leurs précisions respectives ? D'après la gamme illustrée sur la boîte du papier pH, sa précision est de ± 1 . Précision donnée par la doc du pH-mètre : ± 0.02 mais la mesure du pH repose sur plusieurs approximations. Notamment l'incertitude n'est pas la même à tout pH (erreur alcaline pour $\text{pH} > 12$ et erreur acide pour $\text{pH} < 2$).
- Comment fonctionne le papier pH ? Définition d'un indicateur coloré : couple acide-base dont les deux espèces n'ont pas la même absorption dans le visible. Le papier pH est recouvert d'un indicateur universel, qui est un mélange d'indicateurs colorés.
- Comment fonctionne un pH-mètre ? C'est une mesure potentiométrique. Le potentiel de l'électrode de verre, mesuré par rapport à l'électrode de référence (ECS) est relié au pH par une relation affine : $E = a\text{pH} + b$.
- Comment fonctionne l'électrode de verre ? L'électrode mesure la différence de potentiel de part et d'autre de la fine membrane de verre. Sur chaque face de la membrane, des H^+ viennent se fixer et créent une différence de potentiel. Cette différence de potentiel est proportionnelle au pH de la solution à mesurer.
- Pourquoi l'eau distillée est elle légèrement acide ? C'est du à la dissolution du CO_2 contenu dans l'air qui forme alors l'espèce ($\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$) acide.

Principe

Pour un couple acide-base AH/A⁻, le pH est lié au pK_a du couple par la relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$.

Ainsi, le pK_a d'un couple peut être déterminé graphiquement, en mesurant le pH de différentes solutions obtenues par des mélanges de volumes variables de l'acide et de sa base conjuguée. On considère, lors de cette activité, qu'il n'y a pas de réaction entre les espèces conjuguées AH et A⁻ mises en présence.

Mise en œuvre au laboratoire

Matériel

- solutions aqueuses d'acide éthanóïque et d'ions éthanóate de concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- pH-mètre étaloné
- agitateur magnétique
- 2 burettes graduées de 25 mL

- Dans une burette, verser la solution d'acide éthanóïque et ajuster le zéro (voir *Fiche pratique 9, p. 586*). Faire de même avec la solution d'ions éthanóate.

- Dans un bécher, introduire à l'aide des burettes graduées un volume $V_{\text{AH}} = 25 \text{ mL}$ de la solution d'acide éthanóïque, puis un volume $V_{\text{A}^-} = 5,0 \text{ mL}$ de la solution d'ions éthanóate.

- Homogénéiser la solution à l'aide de l'agitateur magnétique, puis mesurer le pH (**Fig. 1**).

On souhaite recommencer pour les différentes valeurs indiquées ci-dessous.

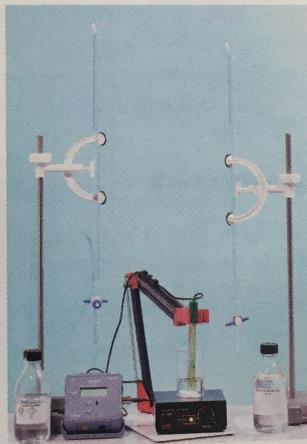


Fig. 1 Montage expérimental.

V_{AH} (mL)	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	5,0
V_{A^-} (mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0
pH mesuré							

Exploitation

On mélange un volume V_{AH} et un volume V_{A^-} de sa base conjuguée.

2 a. Calculer littéralement le pH dans le mélange, en fonction des volumes et des concentrations.

b. Calculer littéralement le pK_a du couple AH/A⁻ dans le mélange, en fonction des volumes et des concentrations.

c. Démontrer alors l'égalité $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$.

3 **B2f** Utiliser un logiciel de traitement de données.

a. calculer les valeurs de $\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$ pour chaque colonne.

b. tracer la courbe du pH en fonction de $\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$.

4 Quelle est la nature de cette courbe et déterminer son équation.

5 À l'aide de la formule de Henderson-Hasselbalch, déterminer pour quelle valeur de $\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$ le pH est égal au pK_a.

6 Déterminer graphiquement le pK_a de l'acide éthanóïque/ion éthanóate.

7 À quoi correspond le point de la courbe modélisée ?

8 Déterminer la molarité des différents groupes fonctionnels.

Pour conclure

Le pK_a est une constante de l'acide-base.

9 Lorsque le pH est égal au pK_a du couple, à la concentration de l'acide éthanóïque est-elle égale à la concentration de l'ion éthanóate ?

10 Le tableau suivant indique les volumes de l'acide éthanóïque et de l'ion éthanóate. On remplace les solutions de l'acide éthanóïque par l'ammonium NH₄⁺ et d'ammoniac NH₃.

a. En déduire la valeur du pK_a de l'acide éthanóïque.

b. Tracer la courbe du pH en fonction de $\log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

c. Déterminer le pK_a de l'acide éthanóïque.

FIGURE 3 – Caption

- Comment aborder le log du pH avec des lycéens? Expliquer que les concentrations varient sur plusieurs ordres de grandeur, et qu'une grandeur logarithmique permet de les ramener à la même échelle. Donner des exemples pour comprendre comment calculer un log.
- Quelle est l'utilité de l'autoprotolyse de l'eau? On peut relier les concentrations de HO^- et H_3O^+ quand on dissout une espèce basique.
- Quand faut-il utiliser les gants et les lunettes?
- Quelle est la concentration d'acide étanoïque dans votre vinaigre? Calcul en partant du degré d'acidité indiqué sur l'étiquette (grandeur massique), de l'ordre d'1 mol/L.
- Pourquoi les valeurs des coefficients de votre régression linéaire sont-ils différents des valeurs théoriques? Proposer comme raison l'incertitude inconnue sur les concentrations des solutions, l'assimilation des concentrations apportées et des concentrations effectives dans les solutions préparées, l'influence de la température.
- Comment avez-vous évalué les incertitudes? Incertitude du pH-mètre, de la burette, et on a pris 10% d'incertitude pour les concentrations des solutions mères.

Commentaires

- Rajouter un tableau d'avancement pour le cas réaction totale
- Bien écrire la définition d'un ampholyte.
- C'est bien de parler du goût et d'utiliser des produits du quotidien.
- Autre plan possible : aller moins vers les diagrammes de prédominance qui élèvent un peu le niveau, mais plus vers les titrages.
- Certaines notions sont expédiées un peu vite : couple, réaction à double sens, réaction totale/partielle.
- Bien expliquer le pH en tant que grandeur logarithmique.
- Attention à l'acide citrique qui est un polyacide lorsqu'on le place sur l'échelle de pH.
- Pour les règles de sécurité il y a deux écoles : choisir de prendre le max de précautions ou réfléchir aux risques réels.
- Être précis sur les gestes techniques, le jury vérifiera le ménisque dans la burette. Penser à bien rincer les électrodes entre deux mesures. Ne pas laisser traîner ses affaires n'importe où.
- Il manque l'explication de l'intervalle de pH en milieu

4 Remarques sur passages

Lors du premier passage, la partie sur les tampons a été passée et la partie sur les diagrammes de prédominance s'est ajoutée au grand II.

5 Annexes :

Intervalle de pH en solution aqueuse Pour des acides forts en solution aqueuse à des concentrations supérieures à 1 mol kg^{-1} , l'approximation précédente n'est plus valable : il faut se ramener à la définition $\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$ où l'activité des ions oxonium $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ 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 kg^{-1} , l'activité des ions hydroxyde HO^- tend vers 1 ; or, par définition de K_e , produit ionique de l'eau valant 10^{-14} à 25°C, on a $K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{HO}^-)$ donc $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ ne peut être inférieure à K_e , soit un pH qui tend vers 14 quand la concentration en base forte augmente. Ceci n'est vrai que lorsque le solvant (ici l'eau) reste très majoritaire par rapport aux autres espèces. Dans le cas de solutions très concentrées, ceci n'est plus vrai, et des pH extrêmes peuvent être observés, comme il sera précisé plus loin.

Effet nivelant du solvant eau Les ions H_3O^+ et HO^- vont constituer, respectivement, les acide et base les plus forts dans le solvant eau

- Nivellement des acides forts à H_3O^+ : dans certains solvants, autres que l'eau, des acides tels que le chlorure d'hydrogène, HCl , ou le bromure d'hydrogène, HBr , sont des acides faibles. Dans l'eau ils réagissent complètement avec la molécule d'eau pour donner des solutions d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, ou d'acide bromhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}$. Ils libèrent tous les deux, dans l'eau, à concentration égale, l'ion hydronium lui aussi à concentration égale. On dira que l'eau a exercé un effet « nivelant » sur la force de ces acides : elle les a ramenés à la même force, à l'ion hydronium.
- Nivellement des bases fortes à HO^- : dans certains solvants, autres que l'eau, il existe des bases telles que l'éthanolate de sodium, de formule $\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, préparée par action du métal sodium, Na , sur l'éthanol anhydre, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Une telle base ne peut pas exister dans l'eau. Elle réagit avec l'eau selon une réaction totale qui produit l'ion hydroxyde et tout l'ion éthanolate disparaît. On dit que l'eau a exercé son rôle nivelant vis-à-vis des bases elle les a ramenées à la même base, à l'ion hydroxyde, à la même force.