

LC 14 : ACIDES ET BASES

10 octobre 2017

Maxime Martinez & Élise Camus

Que dit un proton en quittant son acide ? H^+
ANONYME

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Aucun commentaire particulier.

Bibliographie

- ♣ *Physique Chimie TS 2012*, collection DULAURANS DU- → un exposé intéressant pour sa progression pédagogique
RUPHTY, Hachette
- ♣ *Physique Chimie TS 2012*, collection SIRIUS, Nathan → un autre cours plus classique
- ♣ *Physique Chimie TS 2012*, collection E.S.P.A.C.E., → protocole pour détermination du pK_a sympa
Bordas

Prérequis

- Fonction mathématique logarithme
- Équations de réactions
- Tableau d'avancement

Expériences

- ☞ pH de quelques solutions de la vie courante
- ☞ Comparaison de la force de deux acides
- ☞ Détermination du pK_a de l'acide acétique
- ☞ Vérification des propriétés d'une solution tampon

Table des matières

1	Notions d'acide, de base et de pH	2
1.1	La théorie de Brønsted	2
1.2	Cas particulier de l'eau	2
1.3	Le pH	3
2	Acides et bases en solution aqueuse	3
2.1	Notion d'équilibre	3
2.2	Forces relatives des acides et des bases	4
3	Variation et régulation du pH	4
3.1	Diagramme de prédominance	4
3.2	Solution tampon	5

Introduction

Les termes d'acide, de base et de pH sont des notions chimiques présentes dans notre quotidien (publicité pour les médicaments luttant contre les remontés acides, étiquette d'un savon mentionnant "pH neutre" ...).

pH de la vie courante

📖 Livre(s) utilisé(s) : aucun

⌚ 2 min

On détermine le pH (avec du papier pH) de solutions de la vie courante : acide chlorhydrique (simulant les sucs gastriques), solution d'eau (du robinet) savonneuse (avec la mention "pH neutre pour la peau"), solution diluée de Destop.

Les notions d'acide, de base et de pH sont visiblement reliées. Le but de la leçon va être d'explicitier et de quantifier les liens qui existent entre ces termes et de comprendre pourquoi les brasseurs amateurs, les aquariophiles ou encore les propriétaires de piscine ont besoin de contrôler le pH de leurs brassins/aquariums/piscines.

1 Notions d'acide, de base et de pH

1.1 La théorie de Brønsted

Un **acide** est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ (exemples : CH_3COOH , NH_4^+ , H_2SO_4). Une **base** est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+ (exemples : CH_3COO^- , NH_3 , HSO_4^-).

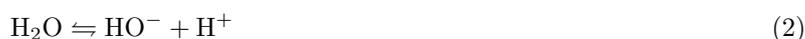
On appelle couple acide/base, le couple formé par l'acide AH et la base A^- . AH est alors l'**acide conjugué** de la base A^- et A^- est la **base conjuguée** de l'acide AH. On note ce couple AH/ A^- (exemples : CH_3COOH/CH_3COO^- , NH_4^+/NH_3 , H_2SO_4/HSO_4^- , HSO_4^-/SO_4^{2-}).

On remarque sur le dernier exemple qu'une espèce peut à la fois être la base d'un couple et l'acide d'un autre, une telle espèce est appelée un **ampholyte**.

↓ Dans la plupart des cas de la vie pratique, on s'intéresse à des espèces en solutions aqueuses, nous allons donc étudier le cas particulier de l'eau vis à vis de ces nouveaux concepts.

1.2 Cas particulier de l'eau

L'eau est un ampholyte ; elle est présente dans les deux couples suivants : H_3O^+/H_2O , H_2O/HO^- . On a donc les deux réactions suivantes possibles :



L'équation qui traduit au mieux la réalité moléculaire est celle dite d'**autoprotolyse** de l'eau qui donne :



Cette réaction n'est pas totale : l'avancement final n'est pas l'avancement maximal. On dit qu'il y a un **équilibre chimique**. Pour traduire cet équilibre, on peut dire que les concentrations des produits à l'équilibre sont reliés par la relation suivante

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq} = 10^{-14} \quad (4)$$

On appelle K_e le **produit ionique** de l'eau. 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 :

$$[H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (5)$$

↓ On peut alors se demander ce que vont devenir ces concentrations dans le cas où l'on a de l'eau ainsi que d'autres espèces acides ou basiques. On remarque que l'ajout d'une espèce acide va mener au captage d'un H^+ par H_2O ce qui va former un ion H_3O^+ .

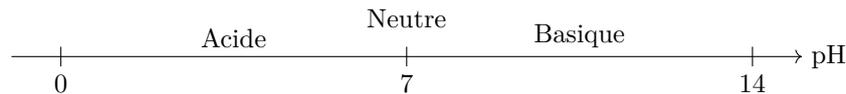
1.3 Le pH

Pour quantifier l'acidité d'une solution on introduit donc une grandeur reliée à la concentration en H_3O^+ , que l'on nomme pH telle que :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (6)$$

Nous avons vu que pour de l'eau pure à 25°C , on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ mol/L, on en déduit que pour une telle solution $\text{pH} = 7$. 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 peut maintenant se demander ce qu'il se passe de manière quantitative sur le pH quand on ajoute un acide ou une base dans une solution aqueuse.

2 Acides et bases en solution aqueuse

2.1 Notion d'équilibre

On considère la réaction d'un acide avec l'eau, qui traduit l'échange d'un proton entre l'acide et l'eau.

	$\text{AH}_{(aq)}$	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{A}_{(aq)}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$
État initial	n_0		X		0		0
État final	$n_0 - \xi$		X		ξ		ξ

On voit que la quantité de matière finale en H_3O^+ est directement reliée à l'avancement final ξ_f , mais on a aussi la concentration en H_3O^+ reliée au pH de sorte que l'on puisse finalement écrire

$$\xi_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V_{\text{tot}} \quad (7)$$

Dire que la réaction est totale signifie que l'avancement maximal est atteint. Ici l'acide étant limitant cela équivaut donc à dire que $\xi_f = n_0 = c \cdot V_0$.

Existence d'équilibre chimique

📖 Livre(s) utilisé(s) : aucun

⌚ Temps nécessaire à l'expérience : 8 min

On prépare deux solutions d'acides en solution aqueuse. Solution 1 : 90 mL d'eau + 10 mL d'HCl à 10^{-2} mol/L. Solution 2 : 90 mL d'eau + 10 mL de CH_3COOH à 10^{-2} mol/L. On agite et on mesure le pH au pH-mètre (car on veut cette fois-ci une mesure quantitative).

On voit que ξ_f est différent pour les deux solutions. Pour HCl, l'hypothèse d'une réaction totale apparaît raisonnable tandis que pour CH_3COOH cela n'est vraisemblablement pas le cas. Cela veut dire pour ce dernier cas que l'avancement maximal n'est pas atteint : la réaction est équilibrée.

↓ Ces deux acides ne se comportent visiblement pas de la même manière vis-à-vis de l'eau et vont donc avoir des dénominations distinctes.

2.2 Forces relatives des acides et des bases

Si la réaction précédente est totale, alors l'acide AH est un **acide fort** (exemple : HCl). Si la réaction précédente n'est pas totale (présence d'un équilibre chimique), alors l'acide AH est un **acide faible** (exemple : CH₃COOH).

Remarque : si on travaille avec une base on a la réaction $A^- + H_2O = AH + OH^-$. De même, si cette réaction est totale, alors la base A^- est une **base forte**. Si la réaction n'est pas totale, alors la base A^- est une **base faible**.

Dans les seconds cas susmentionnés (présence d'un équilibre chimique), 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. Dans le cas d'un acide faible, on introduit pour quantifier cela la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad (8)$$

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 . Puisque les valeurs prises par les K_a s'étendent sur plusieurs ordres de grandeurs, il est commode d'introduire le pK_a tel que

$$pK_a = -\log K_a \quad (9)$$

L'acide le plus fort entre les deux est alors celui de plus petit pK_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.

Remarque : on peut également définir une constante de basicité K_b telle que

$$K_b = \frac{[HO^-]_{eq} \cdot [AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}} \quad (10)$$

cependant en multipliant le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]$ on voit que $K_b = K_e / K_a$. Usuellement, on décrit donc un couple AH/ A^- uniquement par son K_a (son pK_a , en fait).

↓ On voit que le K_a dépend de $[H_3O^+]$. Dans quelle mesure modifier le pH de la solution peut modifier la valeur du rapport $[A^-]/[AH]$ et réciproquement ? Nous allons étudier cela dans la troisième partie.

3 Variation et régulation du pH

3.1 Diagramme de prédominance

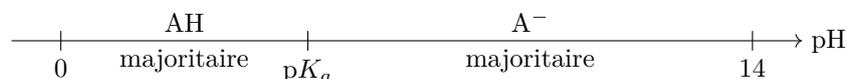
En prenant le log de chaque côté de l'expression du K_a , on obtient la relation d'HENDERSON :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad (11)$$

D'après cette équation, on voit que l'on peut distinguer différents cas :

- si $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$ alors $pH = pK_a$
- si $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$ alors $pH > pK_a$
- si $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$ alors $pH < pK_a$

Ce qui permet de tracer un **diagramme de prédominance**, qui relie graphiquement le pH et l'espèce majoritaire en solution.



Détermination du pK_a de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

🔗 Livre(s) utilisé(s) : E.S.P.A.C.E. p.329 ⌚ 5 min

On verse des volumes fixés et choisis de solutions d'égales concentrations de CH_3COOH et CH_3COO^- , ce qui permet de vérifier la relation d'HENDERSON simplifiée ici à

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{V(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (12)$$

On trace $\text{pH} = f\left(\frac{V(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}\right)$ et on exploite les deux coefficients de la modélisation affine.

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.). Pourquoi ? Comment est-ce réalisable ?

3.2 Solution tampon

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

- faible dilution
- faible ajout d'acide
- faible ajout de base

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 $\text{pH} = \text{p}K_a$. 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. Par exemple, dans le sang, utilisation du tampon $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$.

Vérification des propriétés d'une solution tampon

🔗 Livre(s) utilisé(s) : aucun ⌚ 5 min

On réalise un mélange équimolaire d'acide acétique et d'acétate de potassium à $c = 10^{-1}$ mol/L et on mesure le pH quand on ajoute quelques goutte d'eau (dilution), d'acide (HCl à $\approx 10^{-2}$ mol/L) et de base (NaOH à $\approx 10^{-2}$ mol/L)

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 acidobasiques et possèdent des propriétés intéressantes leur permettant d'être des réactions support de certains contrôle de qualité.