
LC04 : ACIDES ET BASES

Niveau

Lycée

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

Expériences

—

Table des matières

1	Notion d'acidité	1
1.1	Observations expérimentales	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	Optionnel : Force d'un acide	4
2.4	Application : Détermination d'une constante d'acidité	5
3	Titrage (et prédominance en bonus si le temps le permet ?)	5
3.1	Principe d'un titrage pH-métrique	5
3.2	Diagramme de prédominance	7

Introduction

1 Notion d'acidité

Dans le langage courant, on parle d'acidité pour décrire des saveurs. On pense intuitivement au citron, mais quand on parle de l'acidification des océans, ça correspond à quoi ? Aujourd'hui on va introduire et développer la notion d'acidité en chimie.

1.1 Observations expérimentales

Pour commencer, on va essayer de comparer ce qu'on a comme intuition de l'acidité avec ce qu'on observe en chimie : pour faire une mesure rapide, indicative, on utilise le papier pH. La couleur nous indique l'acidité du liquide que l'on teste. Le pH, ça nous indique l'acidité d'un milieu : un pH bas correspond à un milieu acide, tandis qu'un pH élevé correspond intuitivement à un milieu basique.

Tester du jus de citron, du vinaigre, de l'eau de javel, eau, huile (l'huile ca devrait rien donner, c'est que en solution aqueuse),

Toutes ces mesures sont qualitatives : on retrouve que le citron c'est acide et le vinaigre aussi. On n'a pas trop la notion de basicité en gastronomie... En chimie, pour effectuer une mesure précise du pH, on utilise un pH-mètre. A l'aide de cet appareil, on va essayer de trouver l'espèce à l'origine de l'acidité.

Mesure du pH de différentes solutions : HCl (un peu) concentré, NaCl (sel de table), HCl dilué.

La solution de HCl est acide. L'acidité est donc sûrement liée aux ions H^+ ou aux ions Cl^- . Pour comparer, on prend une solution de NaCl à la même concentration. C'est moins acide : c'est donc sûrement dû à H^+ . Pour être sur, on teste HCl moins concentré : c'est moins acide, il semble que la concentration de H^+ soit responsable de l'acidité...

Voilà pour les observations expérimentales. Regardons maintenant la définition utilisée en chimie. Notons déjà que dans une solution aqueuse, l'ion H^+ est associé à une molécule d'eau, en H_3O^+ . Cet ion est appelée ion oxonium. On définit alors le pH, ou potentiel hydrogène, avec la concentration en ions oxoniums :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Attention : c'est une échelle logarithmique : cela signifie que lorsqu'on compare des pH à 1 d'écart, ça veut dire que c'est 10 fois plus concentré! (faire un exemple ; parler de l'échelle de l'intensité sonore en dB?).

Autre remarque : cette expression n'est pas homogène. En toute rigueur on doit écrire :

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}$$

Avec $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de sorte que l'argument du logarithme soit sans dimension. En pratique, on se passe de l'écrire, mais de manière générale il faut garder en tête que les expressions mathématiques en physique-chimie suivent des règles, et notamment celle de l'homogénéité.

On peut appliquer cette notion aux solutions qu'on a testé juste avant.

1.2 Acides et bases de Brønsted

La notion d'acidité est devenue quantitative avec l'apport de Brønsted :

- Un acide au sens de Brønsted est une espèce susceptible de céder un proton. Si on l'ajoute dans une solution, la concentration en ions oxoniums augmente.
- Un base au sens de Brønsted est une espèce susceptible d'accepter un proton. Son ajout dans une solution diminue la concentration en ions oxoniums dans la solution diminue.

Cet échange de proton est un processus que l'on modélise par la réaction acido-basique. C'est une réaction d'échange de proton d'un acide vers une base. Par exemple, dans le cas du vinaigre, l'espèce responsable de l'acidité est l'acide éthanoïque. Lorsqu'on en met dans de l'eau, il se passe la réaction suivante :

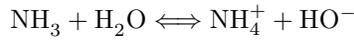


Au cours de cette réaction, l'acide éthanoïque cède un proton à l'eau : il joue le rôle d'acide, et l'eau joue le rôle de base.

A chacune de ces espèces, on associe la base ou l'acide conjugué : la base conjuguée de l'acide éthanoïque est CH_3COO^- , et l'acide conjugué de l'eau est H_3O^+ . Un couple formé de l'acide et de sa base est appelé couple acide base.

Notons que l'on a représenté une double flèche : la réaction peut avoir lieu dans les 2 sens simultanément.

On considère un autre exemple avec l'eau et l'ammoniac :



Mêmes commentaires. On remarque ici que l'eau joue le rôle d'acide : en fait, c'est une espèce qui a des propriétés à la fois acide et basique. On dit que c'est une espèce amphotère.

Enfin, on peut écrire la réaction acide base de l'eau sur elle-même. C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Elle met en jeu les deux couples suivants : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

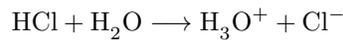


2 Force d'un acide

On caractérise les acides et les bases, et notamment leurs forces, avec leurs réactions avec l'eau : intuitivement, un acide est d'autant plus fort qu'il réagit fortement avec l'eau.

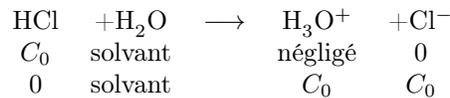
2.1 Réactions totales

Si un acide réagit avec l'eau de manière totale, alors on dit que l'acide est un acide fort. C'est le cas de l'acide chlorhydrique (constituant des acides gastriques qui permettent la digestion *et c'est le même que le HCl du début!*) :



On remarque qu'ici la flèche est dans un seul sens. Cela indique que la réaction est totale : la totalité de l'acide chlorhydrique a réagi.

On peut alors déterminer le pH de la solution : (on raisonne à volume constant donc on utilisera des concentrations)



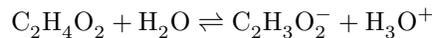
$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(C_0)$$

De la même manière, si la réaction d'une base dans l'eau est totale, on la dit forte. On peut prendre l'exemple de la soude, qui est notamment utilisée pour faire des savons.

2.2 Réactions non totales

Si les réactions sont non totale avec l'eau, on parle d'acide et de base faible.

Prenons le cas de l'acide acétique (ou acide éthanoïque) présent dans l'alimentation (Vinaigre, additif alimentaire) les textiles, comme agent de nettoyage....



Ainsi dans l'eau, il y a coexistence des deux espèces. Cependant, si on attend assez longtemps (ici c'est très rapide) il y a un équilibre. C'est à dire que macroscopiquement les concentrations n'évolue plus : autant d'acide réagit avec l'eau, que de base avec les ions oxoniums. On peut d'ailleurs faire une mesure de pH qui est alors stable. Remarquons cependant que cela ne signifie pas qu'il ne se passe plus rien : l'équilibre qui a lieux peut être caractérisé de dynamique dans le sens où il y a en permanence la réaction qui se fait dans les deux sens.

Comment caractériser cet équilibre ?

Pour caractériser l'équilibre on définit une constante d'équilibre : la constante d'acidité.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]}$$

Ici on insiste sur trois chose :

- Elle n'est définie qu'à l'équilibre chimique
- C'est une constante propre à un couple acido-basique
- Elle semble dépendre des concentrations, mais en fait non. Car ce sont les concentrations à l'équilibre. En fait c'est elle qui définit les concentrations à l'équilibre. Par contre elle peut dépendre de la température mais ce n'est pas explicite dans la définition

On peut en plus remarquer que l'on a rajouté le $c^\circ = 1\text{mol/L}$ pour que ce soit un nombre sans dimension (mais cette concentration n'a pas vraiment de sens et n'est à rapprocher avec rien... c'est juste pour addimensionner).

Comme pour le pH c'est une grandeur qui peut varier sur plusieurs ordres de grandeur (que l'on précisera quand on fera le diagramme de prédominance?). On utilise donc une échelle logarithme pour représenter la constante d'acidité :

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

Donc

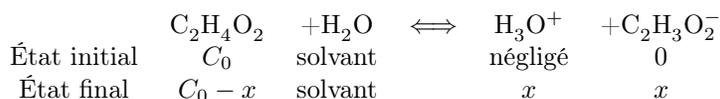
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Cette relation est appelée relation d'Henderson.

Nous avons vu que l'on pouvait définir une réaction acide base de l'eau sur elle-même : l'autoprotolyse de l'eau. On peut donc lui définir une constante d'acidité. Pour l'eau il s'appelle le produit ionique de l'eau et vaut : $pK_e = 14$. C'est à cause de cela que l'on a une échelle de pH dans l'eau entre 0 et 14 et que le milieu est dit neutre quand le pH vaut 7

Peut-on connaître le pH d'une solution quand on y a introduit un acide faible ?

Bien sûr !! Continuons notre exemple de l'acide acétique et faisons un tableau d'avancement (on raisonne à volume constant donc on utilisera des concentrations) :



A l'équilibre, on peut calculer la constante de réaction :

$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[C_2H_4O_2]} = \frac{x^2}{(C_0 - x)}$$

Ainsi, si on connaît la valeur de cette constante d'acidité, on se rend compte que l'on peut réécrire l'équation précédente comme un polynôme que l'on sait résoudre (j'ometts le c° parce qu'il sert à rien) :

$$x^2 + K_a x - K_a C_0 = 0$$

On ne garde que la grandeur positive :

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_0K_a}}{2}$$

On peut alors déduire le pH.

Remarque : dans le cas d'un acide fort, cet équilibre existe aussi ! Mais la quantité d'acide restant est négligeable.

2.3 Optionnel : Force d'un acide

Si on trace $\alpha = x/C_0$ ce qui correspond au coefficient de dissociation de l'acide dans l'eau, on remarque que plus le K_a est élevé et plus l'acide se dissocie dans l'eau. Cela correspond à un pK_a faible. Donc connaître le pK_a c'est connaître la force d'un acide.

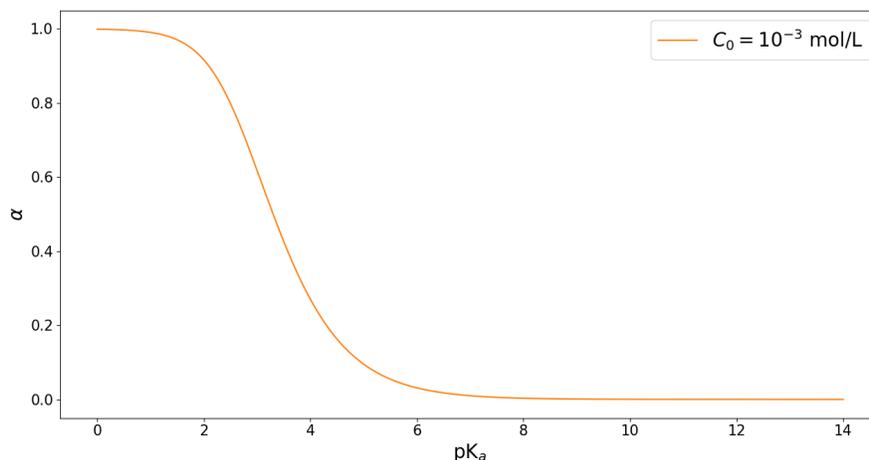


FIGURE 1 – Coefficient de dissociation en fonction du pK_a (j'ai fais les code, donc on peut changer ce que l'on veut dessus)

2.4 Application : Détermination d'une constante d'acidité

Il est très important de connaître la constante d'acidité des couples pour pouvoir ensuite prévoir le pH d'une solution par exemple. Mais en pratique, comment peut on avoir accès au K_a ?

E.S.P.A.C.E (2012) p. 329

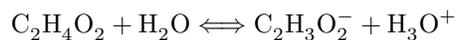
Mesure du pK_a de l'acide éthanoïque : On mesure le pH pour différentes solutions. On trace : $pH = \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$. L'ordonnée à l'origine nous donne pK_a

3 Titrage (et prédominance en bonus si le temps le permet ?)

3.1 Principe d'un titrage pH-métrique

On peut encore rester sur l'acide éthanoïque, ça nous fait gagner du temps sur la présentation des réaction

Contexte : Degré de vinaigre. 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. Le bilan est toujours le même :



Principe

Pour un couple acide-base AH/A^- , le pH est lié au pK_a du couple par la relation $pH = pK_a + \log ([A^-]/[AH])$.

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 éthanóique 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 éthanóique 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 $V_{AH} = 25 \text{ mL}$ de la solution d'acide éthanóique, puis un volume $V_{A^-} = 5,0 \text{ mL}$ 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							

FIGURE 2 – Protocole (issue de ESPACE ?)

Dosage colorimétrique du vinaigre : Bordas, TP de Physique Chimie (Seconde/Première/Terminale), Cachau-Hérellat (A/B) page 259

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 phénolphtaléine va changer de couleur entre avant et après.

$V_{eq} \simeq 13.4$ mL et l degré d'acidité du vinaigre est la masse d'acide acétique pur dans 100g de vinaigre (noté t ou D, voir TP) :

$$t = \frac{m_{\text{Acide}}}{m_{100\text{g de vinaigre}}} = \frac{C_1 V_{eq} M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}} V_0}$$

(Pascal rajoute au dénumérateur un δ : le facteur de dilution.) En préparation on a trouvé pour un vinaigre vieux de titre annoncé 6 : $V_{eq} = 13.2$ mL et $D = 8.0$ pour le titre. On a utilisé de la soude de concentration 0.1M

3.2 Diagramme de prédominance

On a utilisé un indicateur coloré parce que je vous ait dit qu'il changait de couleur en fonction du pH mais peut on l'explique ?

Oui avec un diagramme de prédominance. L'indicateur coloré est en effet un couple acido basique. Sa forme acide est d'une couleur, sa forme basique est d'une autre couleur.

En effet si on observe la proportion de de la forme acide ou basique d'une espèce dans un milieu en fonction du pH en utilisant la relation d'Henderson, on observe :

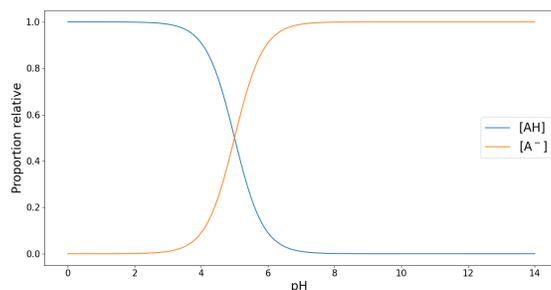


FIGURE 3 – $pK_a = 5$

On observe qu'en fonction du pH on a soit une prédominance de l'espèce acide soit une prédominance de l'espèce basique.

Conclusion

On a formalisé que qu'on appelle intuitivement acide gustativement parlant. On s'est alors rendu compte que les réactions acides bases correspond à un pant entier de réaction chimique et qu'elle peuvent être utiliser pour quantifier industriellement les produits. Cependant, c'est une notion qui existe naturellement et le degrés d'acidité des océan par exemple et un paramètre essentiel pour la faune et la flore océanique or cette régulation naturelle est perturbé par l'homme. l'acidification des océans : outre la perturbation du cycle du carbone, des études récentes montrent que l'augmentation de la concentration des ions oxonium gêne le développement des récifs coraliens.