

LC13 – ACIDES ET BASES

2 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Commentaires du jury

L'usage de solutions du quotidiens dans l'introduction est une bonne mise en contexte, qui nécessite cependant de la rigueur dans l'usage de papier pH : on ne trempe pas le papier pH, on dépose quelques gouttes dessus.

Les notions de pK_B et de concentration standard c^o sont hors programme, et même s'il est douloureux d'écrire une constante d'acidité dimensionnée, on le fait au niveau lycée. Globalement il ne faut pas s'écarter du programme qui est assez limité. Par exemple la connaissance d'aucune constante n'est exigible à l'exception de la vitesse de la lumière.

Une expérience quantitative bien exploitée est nécessaire dans toutes les leçons de Chimie. Ici la dernière fait office d'expérience quantitative, il faut donc bien l'exploiter et bien faire apparaître les calculs. Ne pas oublier de faire apparaître des calculs d'incertitude et de les exploiter.

Rappels expérimentaux : ne pas laisser les électrodes du pH-mètre tremper dans les solutions acides, agiter les solutions, porter des gants et lunettes.

Éléments théoriques à connaître : Le fonctionnement d'un pH-mètre, le mécanisme de Grotthuss, ce qu'il se passe hors de [0,14] pour le pH (on parle de différenciation, alors qu'on parle de nivellation des acides forts dans l'eau entre 0 et 14), les différentes notations de flèches de réactions (\rightarrow , \leftrightarrow , etc.), démonstration des relations du calcul de pH avec la méthode de la réaction prépondérante.

Notation

Agrégation de physique: fiche de correction de leçon 2019-2020

Nom : FAURE Yohann
Correcteur.trice.s : THAIS Amandine

Numéro et titre de la leçon chimie :
LC 13 Acides et bases

Structure de la leçon (juge la forme)	😊	😐	☹️	😞	😫
Gestion du temps (durée visée 40 min)				✗	
Qualité de l'introduction ? (Est-elle présente, est-elle de qualité ?)	✗				
Le plan de la leçon apparaît-il clairement ? (la structure de la leçon apparaît-elle lors de la présentation ?)	✗				
Qualité de la conclusion ? (Est-elle présente, est-elle de qualité ?)				✗	
Gestion du tableau (écriture, orthographe, axes sur les graphiques, ...)	✗				
Diversité des supports de communication				✗	
Attitude (communication verbale, dynamisme, interaction avec les correcteur.trice.s...)			✗		

Cohérence de la leçon (juge le fond)	😊	😐	☹️	😞	😫
Est-elle dans le sujet ?	✗				
Son contenu est-il suffisant ?			✗		
Le vocabulaire utilisé est-il correct ?			✗		
Son articulation est-elle bonne ?			✗		
Est-elle contextualisée ?	✗				
Pertinence des choix didactiques ? (choix des exemples, des calculs à faire ou non, ...)				✗	

Approche expérimentale	😊	😐	☹️	😞	😫
Choix de l'expérience	✗				
Durée de l'approche expérimentale			✗		
Réalisation de la mesure en direct (gestes expérimentaux corrects, sécurité respectée...)			✗		
Analyse et traitement des résultats					✗
Discussion des sources d'erreur et des incertitudes					✗

Réponse aux questions	😊	😐	☹️	😞	😫
Sur les choix relatifs à la leçon			✗		
Sur la culture connexe à la présentation				✗	
Sur la partie expérimentale			✗		

Commentaires éventuels au dos :

Niveau : Terminale

Bibliographie

- ♣ *Physique Chimie (TS, 2012), Collection E.S.P.A.C.E* → p329, détermination du pKa
- ♣ *Physique Chimie (TS, 2012), Collection Nathan* → cours sur les Acides et les Bases

Prérequis

- Fonction Logarithme
- Équations bilans
- Formule de Lewis et formule semi-développée
- Avancement et constante de réaction
- Notations relatives aux concentrations

Expériences

- ☞ pH de différentes solutions du quotidien
- ☞ Mesure de pKa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- ☞ Comparaison acide fort – acide faible

Table des matières

1	Quelques définitions	3
1.1	Potentiel Hydrogène, pH	3
1.2	Acides et Bases	3
1.3	Le cas de l'eau	4
1.4	Lien entre le pH et la notion d'Acide	4
2	Réactions acido-basiques	5
2.1	Constante d'équilibre K_A	5
2.2	Lien avec le pH	5
2.3	Diagrammes de prédominance	5
2.4	Force relative des acides et des bases	6

Introduction : acidité et société

Quand on boit du coca, mange un citron ou touche de l'eau de javel, ça pique, et on sent bien qu'il se passe quelque chose qu'il ne se passe pas avec d'autres substances. Ce qu'il se passe, c'est que nos nerfs réagissent à l'acidité ou la basicité de ces produits. Un moyen de mettre cela en évidence est d'utiliser du papier pH, qui donne une indication sur le pH d'une solution, et donc sur son acidité.

pH de différentes solutions

Matériel : du papier pH, un citron, du coca, de l'eau, de la javel, et de l'eau chaude (c'est pas dit que ce soit probant, à tester). Il peut être bien de penser à projeter le résultats des expériences.

On dépose quelques gouttes de chaque solution sur du papier pH et on montre qu'il réagit différemment selon les produits. On en déduit l'acidité des dits produits. Le test avec l'eau chaude vise à montrer que le pH dépend de la température, mais il est globalement foireux.

1 Quelques définitions

1.1 Potentiel Hydrogène, pH

Dans une solution quelconque, le pH est donné par la formule suivante :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^{\text{(eq)}}}{c^o}\right) \quad (1)$$

Que l'on peut réexprimer

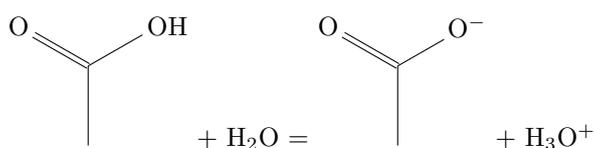
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^{\text{(eq)}} = 10^{-\text{pH}} c^o$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ correspond à la concentration en ions oxoniums du milieu. Par exemple, l'eau pure à 25° C a un pH de 7, c'est à dire qu'elle contient 10^{-7} moles d'ions oxoniums par litre d'eau.

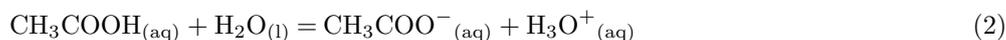
D'où peuvent venir les ions H_3O^+ ?

1.2 Acides et Bases

Commençons par un exemple. Cette molécule (*dessiner la bête*) est la molécule d'acide acétique (ou acide éthanoïque), que l'on trouve dans le vinaigre par exemple. Cette molécule réagit avec l'eau selon la réaction suivante. On observe une libération d'un proton, qui vient se fixer sur l'eau et forme un H_3O^+ .



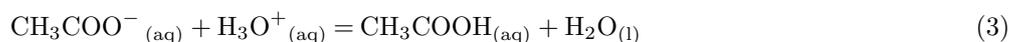
Entourer la fonction acide carboxylique.



Def : Un **acide** est une espèce susceptible de libérer un proton.

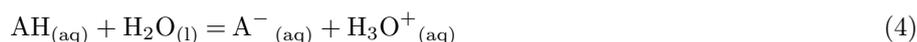
CH_3COOH est donc un acide.

Mais cette équation peut se mettre dans l'autre sens, auquel cas on observe plutôt une espèce qui capte un proton depuis l'ion oxonium.



Def : Une **base** est une espèce susceptible de capter un proton.

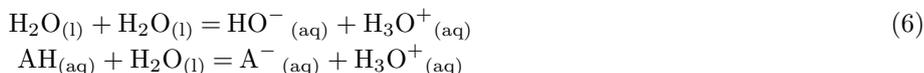
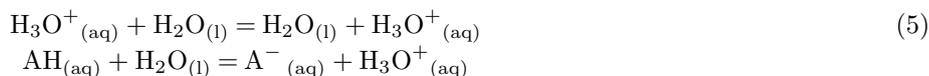
De manière générale, on peut écrire une réaction Acide-Base sous une forme générique comme suit. l'acide AH réagit avec l'eau pour donner la base A^- et un ion oxonium. On nommera alors AH/A^- un **couple acide-base**. On dit que A^- est la base conjuguée de AH, et réciproquement.



1.3 Le cas de l'eau

Il est important de bien connaître l'eau, car c'est le solvant des réactions que nous allons étudier. Elle est partout, et il faut en savoir le plus possible sur elle.

Regardons ce qu'il se passe lorsque un H_3O^+ réagit avec de l'eau :



On observe alors que H_3O^+ est un acide, de base conjuguée H_2O , et que H_2O est un acide de base conjuguée HO^- . L'eau apparaît dans les deux couples acide-base $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$, elle est ampholyte.

Def : une espèce est dite **ampholyte** (ou amphotère) si elle est à la fois un acide et une base.

En utilisant l'équation précédente, on obtient la relation dite **d'autoprotolyse de l'eau** :



Cette équation a pour constante de réaction

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^{(\text{eq})} [\text{HO}^-]^{(\text{eq})}}{c^{o2}} \quad (8)$$

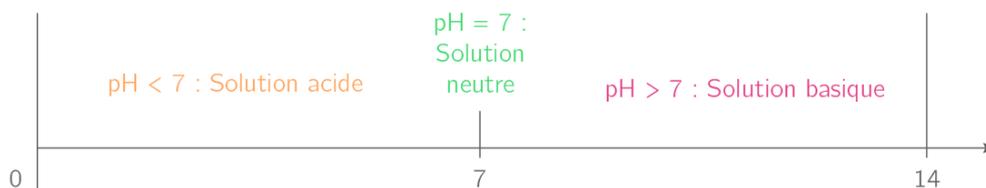
Avec le cas particulier de l'eau pure, on peut remonter à la valeur de K_e . L'eau pure est électriquement neutre, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]^{(\text{eq})} = [\text{HO}^-]^{(\text{eq})}$. Ainsi $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^{(\text{eq})2} / c^{o2}$. Ainsi $K_e = (10^{-\text{pH}})^2$. Or on a vu que $\text{pH}(\text{eau}) = 7$, donc $K_e = 10^{-14}$

Def : la constante de réaction d'autoprotolyse de l'eau s'appelle le **produit ionique de l'eau**, et a pour valeur $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

1.4 Lien entre le pH et la notion d'Acide

Qualitativement, si on ajoute un acide dans l'eau, on ajoute par sa dissociation des ions H_3O^+ , ce qui augmente leur concentration, et diminue donc le pH. Inversement, en ajoutant une base on consomme des H_3O^+ , et on augmente le pH.

Def : On parle de **solution acide** si $\text{pH} < 7$, de **solution basique** si $\text{pH} > 7$, et de solution neutre si $\text{pH} = 7$ (à 25°C).



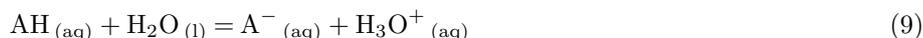
Limites du pH

En solution aqueuse, nous admettrons que le pH est entre 0 et 14. Les raisons pour cela dépassent notre programme, cependant cette limite est fondamentale en solutions aqueuses et doit toujours être prise en compte. Une solution dont on calcule le pH hors de cette limite va, en pratique, saturer à cette limite.

2 Réactions acido-basiques

2.1 Constante d'équilibre K_A

Reprenons la forme générale de la réaction d'acide AH dans l'eau :



Il est possible d'attribuer à cet équilibre une constante de réaction, notée K_A et appelée constante d'acidité

Def : On définit la **constante d'acidité** K_A du couple AH/ A^- par l'expression :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]^{(eq)}[\text{H}_3\text{O}^+]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}c^o} \quad (10)$$

En pratique, on peut également utiliser le $\text{p}K_A$ défini par $\text{p}K_A = -\log(K_A)$.

Pour de nombreux couples acido-basiques, ces valeurs de K_A sont tabulées.

Par exemple, on trouve $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$.

2.2 Lien avec le pH

Pour un couple acido-basique, on a vu que la constante d'acidité K_A s'écrivait

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

On peut alors en déduire l'expression du $\text{p}K_A$:

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]^{(eq)}[\text{H}_3\text{O}^+]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}c^o}\right)$$

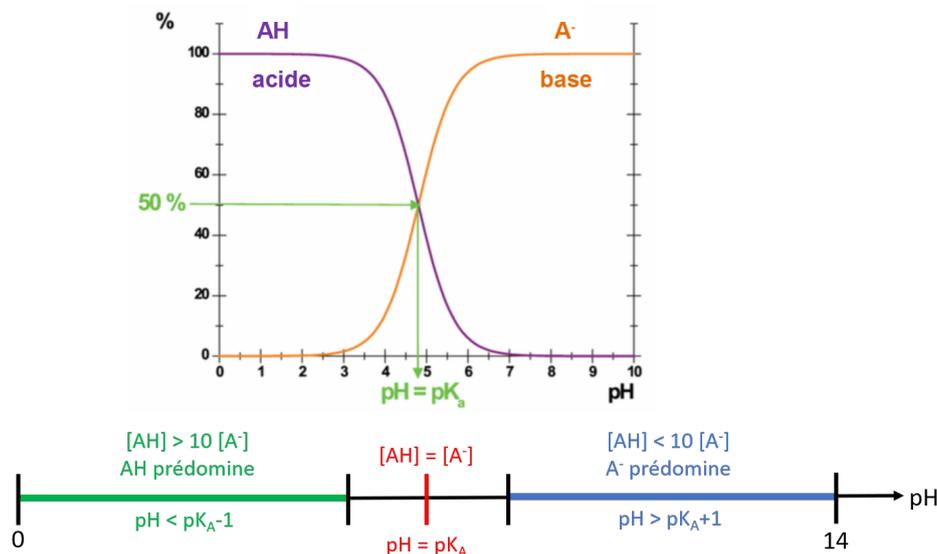
En utilisant la définition du pH ainsi que les propriétés du logarithme, on déduit l'expression suivante :

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}}\right) \iff \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}}\right) \quad (11)$$

2.3 Diagrammes de prédominance

Une fois le lien entre pH et $\text{p}K_A$ établi, on peut dresser un diagramme de prédominance du couple AH/ A^- :

- Si $[\text{A}^-]^{(eq)} = [\text{AH}]^{(eq)}$, on obtient directement $\text{pH} = \text{p}K_A$.
- Si $[\text{A}^-]^{(eq)} > [\text{AH}]^{(eq)}$, on dit que A^- est majoritaire. On a alors $\log\left(\frac{[\text{A}^-]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}}\right) > 0$ donc $\text{pH} > \text{p}K_A$.
- Si $[\text{AH}]^{(eq)} > [\text{A}^-]^{(eq)}$, on dit que AH est majoritaire. On a alors $\log\left(\frac{[\text{A}^-]^{(eq)}}{[\text{AH}]^{(eq)}}\right) < 0$ donc $\text{pH} < \text{p}K_A$.



[Si y'a le temps] Mesure du pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

🔗 Juste une idée

⌚ 2 minutes

Dans un bécher de 200mL, verser 50mL d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH à 0.1mol/L ainsi que 50mL d'une solution d'ion acétate CH_3COO^- . Avec un pH-mètre, mesurer le pH de la solution. Le pH obtenu correspond au pK_A du couple.

2.4 Force relative des acides et des bases

Comparaison entre un acide fort et un acide faible

🔗 Juste une idée

⌚ 5 minutes

Verser 100 mL d'eau distillée dans 2 béchers de 200 mL. Dans un premier temps, suivre le pH dans le premier bécher après y avoir dissout 0.02 mol (environ 3.8 g) d'acide paratoluènesulfonique (APTS) ($172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, environ 190 hydraté). Répétez l'opération pour le second bécher après y avoir dissout 0.02 mol (1.8 g) d'acide lactique ($90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les deux acides sont dissous, mais pas parfaitement dissociés. L'acide fort (APTS) est beaucoup plus dissocié que l'acide lactique, acide faible.

Quantitativement : soit pH^1 le pH de la solution d'APTS. $H_3O_1^+ = 10^{-pH^1}$. Alors on a la quantité d'APTS dissocié, et en évaluant l'incertitude de la mesure de la balance et du pH, on peut voir si ça peut correspondre à un acide entièrement dissocié.

De même, soit pH_2 le pH de la solution d'acide lactique, on en déduit directement la quantité dissociée.

Def : Un **acide fort** est un acide que l'on considère se dissocier totalement dans l'eau. Une **base forte** est une base que l'on considère réagir complètement avec l'eau.

Pour les acides et les bases fortes, on ne peut pas définir de pK_A à notre niveau, cependant on peut trouver des valeurs tabulées de pK_A négatifs ou supérieurs à 14.

Quelques acides forts : acide chlorhydrique HCl , acide sulfurique H_2SO_4 , acide nitrique HNO_3 .

Quelques bases fortes : hydroxyde de sodium $NaOH$, hydroxyde de potassium KOH .

Def : Un **acide faible** est un acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau. Une **base faible** est une base qui ne se protonise pas totalement dans l'eau.

Def (alternative) : Un acide faible est un acide pour lequel un pK_A (entre 0 et 14) existe.

Quelques acides faibles : acide éthanoïque CH_3COOH ($pK_A = 4.8$), acide citrique ($pK_{A1} = 3.13$, $pK_{A2} = 4.76$, $pK_{A3} = 6.40$), acide lactique HNO_3 ($pK_A = 3.86$).

Quelques bases faibles : éthanoate CH_3COO^- ($pK_B = 4.3$), ammoniaque NH_3 ($pK_B = 4.3$).

Couples avec des acides forts ou des bases fortes

La base conjuguée d'un acide fort sera une base faible. Inversement, l'acide conjugué d'une base forte sera un acide faible.

Exemple : L'acide sulfurique H_2SO_4 est un acide fort et sa base conjuguée HSO_4^- est une base faible.

CEPENDANT Ce n'est pas parce qu'un acide est faible que sa base conjuguée sera forte. Inversement, l'acide conjugué d'une base faible n'est pas forcément un acide fort.

Exemple : L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide faible mais sa base conjuguée CH_3COO^- est également une base faible.

Conclusion

Nous avons vu comment les notions de pH, d'acides et de bases étaient définies, et avons exprimé les relations entre pH et pK_A . Les indispensables pour le baccalauréat sont de parfaitement connaître la définition d'un pK_A et du pH, ainsi que du pK_e .

Les acides et les bases sont incroyablement utiles pour la fabrication d'espèces chimiques variées, mais leur utilisation n'est pas sans risque. L'usage de gants, de lunettes, d'une blouse, de chaussures fermées et d'un pantalon sont de rigueur lors de leur manipulation en salle de TP.

Point sur les pictogrammes de sécurité pour un hypothétique TP plus tard

Les acides et bases peuvent être toxiques, dangereux pour la santé, nocif ou irritant, corrosifs, explosifs si mélangés, et dangereux pour l'environnement. (*utiliser la page suivante*)

Ouverture : L'étude des réactions acido-basiques est un premier pas dans la chimie générale. Les réactions de complexation ou de précipitation peuvent être étudiées de façon très similaire.



Corrosif



Nocif/irritant



Explosif



Dangereux pour l'environnement



Dangereux pour la santé



Toxique