Acides et bases

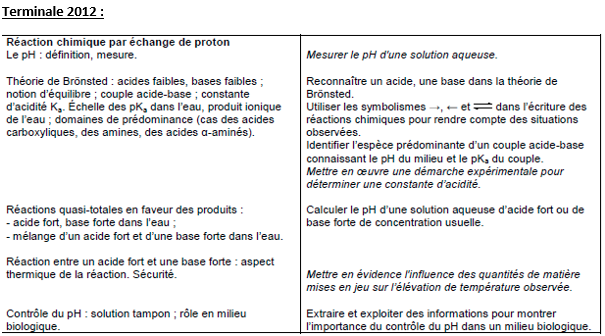
**Prérequis:**

* Réaction chimique (équation de réaction et tableau d’avancement, constante de réaction)
* Solutions (concentration, dilution)
* Loi de Beer-Lambert et loi de Kohlrausch

**Niveau:** Lycée (au final exclusivement en Term S)

**Programme:**

En terminale S :

****

**Bibliographie :**

[1] <https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/pdf/acides_et_bases.pdf>

[2] Valéry PRÉVOST et al. Physique Chimie, seconde générale.Nathan,2017.

[3] Florence Porteu de Buchères. Épreuve orale de chimie.

[4] Terminale S, physique-chimie Nathan, collection Sirius, étidtion 2017

[5] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chimie-du-go%C3%BBt#35>

**Introduction :**

Diapo : La notion d'acidité au quotidien

* Au quotidien, nous sommes familiers avec la notion **d'acidité.**

L’exemple le plus connu étant sans doute celui du vinaigre (acide éthanoïque)

Certains aliments sont connus pour leur acidité:

- citrons (acide citrique)

-Pomelos (acide ascorbique)

-Limonade (acide ascorbique)

Les détartrants sont réputés pour leur acidité aussi (acide chlorydrique)

* L’acidité est une notion que l’on connait. A l'acidité d'une solution/ d'un produit, on oppose la notion de **basicité.** Les débucheurs d'évier/ Le savon de marseille dont des solutions/produits basiques que l'on rencontre au quotidien (soude)
* D’autres éléments ne sont ni acides, ni au contraire basique, ils sont **neutres,** exemple de l'eau, ou encore certains produits cosmétiques.

**Formulation de la problématique de la leçon :**

Nous allons nous demander, quelles sont les espèces chimiques responsables de l'acidité d'une solution (respsectivement de la basiscité). Quel est le point commun de ces espèces ?

Et de plus, est-ce que l'on peut quantifier cette acidité/basicité ? Est-ce que l'on peut comparer l'acidité du cirton avec celle de la limonade par exemple ?

# I-/ Acidité et couple acido-basiques

Un outils va nous permettre de quantifier l'aciditié d'une solution ...

## 1- Le potentiel hydrogène

**Définition :**  **Le *potentiel Hydrogène indique la nature acide ou basique d'une solution*  aqueuse.**

où **C° = 1mol/L** concentration standard qu’on omettra par la suite.

En solution aqueuse varie entre 0 et 14: (faire échelle au tableau)

* milieu est **acide**si son pH est **inférieur à 7** (écrire acide en rouge sur l’échelle)
* milieu est **basique**si son pH est **supérieur à 7.** (écrire acide en bleu sur l’échelle)
* milieu est **neutre** si son pH **vaut 7**. (écrire acide en vert sur l’échelle)

**Diapo : échelle de pH**

Vu la définition du pH, **l’échelle est logarithmique** *donc doubler la concentration en n’induit pas une multiplication par deux du pH.*

Mais comment mesure t-on le pH d’une solution ?

On peut utiliser **du papier pH ou un pH-mètre.**

On va recroiser le pH-mètre par la suite, illustrons tout d'abord la mesure via le papier-pH :

**Expérience 1 : Mesure du pH de solutions du quotidien avec papier-pH:**

* En préparation : Dans des petits béchers étiquetés, répartir l’eau, le jus de citron, le vinaigre et le Destop®
* En préparation : mesurer le pH du jus de citron et de l’eau avec le papier pH et concerver les valeurs
* Devant le jury : mesurer le pH du vinaigre et du Destop® proprement en utilisant des verres de montre et des baguettes en verre pour prélever la solution. (flexcam éventuellement). Donner l’incertitude sur le pH de plus ou moins 1 -> méthode peu précise

Conclusion expérience : A l'aide de cette notion de pH et de sa mesure on peut donc classer par ordre croissant d'acidité : **citron<vinaigre<eau<Destop**

On a répondu à une partie de la problématique, on a un outils pour quantifiter l'aciditié, mais quelles sont les espèces chimiques à l'origine de l'acidité/basicité d'une solution ?

## 2- Acides et bases selon Brönsted[[1]](#footnote-1) (1923)

**Un *acide (AH) selon Brönsted* est une espèce susceptible de céder un proton (ion H+ )**

**Une base (A-) ................................................................................. capter ...................**

Diapo : Acides et bases au quotidien

On reprend les exemples de solutions acides et basiques et on présente les espèces chimiques responsables de l'acidité (resp. basisicté) de ces solutions. Les espèces acides ont donc toutes un/des protons susceptibles d'être échangés.

Intéressons nous par exemple à l'acide éthanoïque présent dans le vinaigre : CH3COOH, le proton de la fonction acide carboxylique, est suceptible d'être cédé, selon **la demi équation** suivante :

En cédant un proton, **l’acide forme sa base conjuguée**. Ils forment un **couple *acido-basique***: .

*Il existe également la théorie des acide et base de Lewis. Une base de Lewis étant capable de céder un doublet d’électrons et l’acide est capable de la capter. Les bases de Lewis sont des bases de Brönsted car elles peuvent se fixer sur H+. Mais les acides de Lewis ne sont pas forcément de Brönsted (exemple Ag+).*

Transition : Très bien, on a donc compris qu'un acide etait responsable de l'acidité d'une solution et qu'une base etait responsable de la basicité d'une solution, que se passe t-il désormais si l'on mélange un acide et une base ?

## 3- Réaction acido-basique

**Définition: Une *réaction acido-basique* correspond au transfert d’un proton entre l’acide d’un couple et la base d’un autre couple.**

Considérons par exemple, la réaction entre les couples suivants **:** et le couple pour lesquels on peut écrire les réactions suivantes :

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

On obtient la réaction acido basique écrite ci-dessus.

Transition : intéressons-nous au cas de l’eau qui est le solvant utilisé pour les solutions aqueuses, très présentes en laboratoire.

## 4- Cas de l’eau

**L’eau est une espèce *amphotère* (ou un *ampholyte*) c’est-à-dire qu’elle est à la fois l’acide d’un couple et la base d’un autre couple .**

L’eau peut donc réagir avec elle-même selon la réaction acido-basique suivante :

Il s’agit de la ***réaction d’autoprotolyse de l’eau*.**

Autoprotolyse = Deux espèces identiques réagissent entre elles, l'une jouant le rôle de l'acide, l'autre de base.

Rq: Il n'y a pas que l'autoprotolyse de l'eau : cf autoprotolyse de l'ammoniac

*Comme toute réaction chimique, la réaction d’autoprotolyse de l’eau admet une constante d’équilibre appelé* **produit ionique de l'eau et vaut :**

Retour sur la notion de pH :

On dit qu'une ne solution est acide **si**  donc

On comprend d'où vient ce qu'on a dit au début !

Transition : On vient de voir que les acides et les bases reagissaient entre eux et on a également vu le caractère amphotère de l’eau.

La question que l'on se pose désormais est de savoir si tous les acides acidifient le milieu avec autant d'efficacité ?

# II-/ Force des acides et des bases :

Si l'on introduit un acide ou une base dans l'eau, il/elle réagit avec suivant :

* **Acide éthanoïque dans l'eau :** **CH3COOH (aq) + H2O(l) = H3O+(aq) + CH3COO-(aq)**
* **Ammoniac dans l'eau : NH3(aq) + H2O(l) = NH4+ + HO-(aq)**

*L’ammoniac est l’un des composés les plus synthétisés au monde (Haber-Bosch). Il permet la synthèse d’engrais azoté ou de précurseur d’explosif (TNT, nitroglycérine)*

Transition : On va distinguer deux types d'acide (resp. base) selon leur réaction avec l’eau est totale ou non.

## 1) Acides et bases fortes

**Un acide (une base) est dit(e) *fort(e)* si sa réaction avec l’eau est quasi-totale quelque soit la** Regardons le cas de l’acide chlorhydrique.

On va mesurer le pH d’une solution aqueuse d’acide chlorhydrique à 10-3mol/L :

**Expérience 2 : Mesure du pH d’une solution d’acide chlorhydrique : (pas de réf)**

**Lunettes + Gants**

* En préparation : Avoir étalonné le pH-mètre avec des solutions acides (pH= 4 et 7)
* En préparation :Mesurer le pH d’une solution d’acide chlorhydrique à **10-2 mol/L**, noter les incertitudes et la valeur. On s’attend à 2
* Devant le jury :Mesure le pH d’une solution d’acide chlorhydrique à **10-3 mol/L**, noter les incertitudes et la valeur. On s’attend à 3

Pour la solution à 10-3 mol/L, on trouve un pH autour de 3, en préparation on trouvait un pH autour de 2 pour une solution à 10-2 mol/L. Comment expliquer cette relation entre concentration et pH ?

**Écrire au tableau le tableau d’avancement :** (initialement écrire une double flèche, on ne connaît pas encore le caractère totale ou non)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
| Etat initial | C | Excès |  | 0 | 0 |
| Etat final |  | Excès |  |  |  |

**α est le coefficient de dissociation, entre 0 et 1.**

On a

Si α = 1 et donc si la réaction est quasi-totale (voire totale)

**L'acide chlorhydrique est donc un acide fort**

*Dans le tableau, on met donc une flèche simple au lieu de la double flèche.*

## 2-Acides et bases faibles

**Un acide (une base) est dit(e) *faible* si sa réaction avec l’eau est limitée. Un équilibre chimique est atteint.**

**Expérience 3 : Mesure du pH d’une solution d’acide éthanoïque : (pas de réf)**

**Lunettes + Gants**

* En préparation : Avoir étalonné le pH-mètre avec des solutions acides (pH= 4 et 7)
* En préparation :Mesurer le pH d’une solution d’acide éthanoïque à **10-2 mol/L**, noter les incertitudes et la valeur.
* Devant le jury :Mesure le pH d’une solution d’acide éthanoïque à **10-3 mol/L**, noter les incertitudes et la valeur.

En préparation nous avons également mesuré le pH d’une solution à **10-2 mol/L et nous avions trouvé ???.**

On constate cette fois-ci que le pH n'est pas égal à -log(concentration).

**Diapo : tableau d’avancement pour l’acide éthanoïque**

**La réaction entre l'acide éthanoïque avec l'eau n'est donc pas totale : l'acide éthanoïque est un acide faible**

Comment caractériser alors l'équilibre atteint ?

On aimerait déterminer la constante de dissociation de l’acide éthanoïque. Pour cela on utilise le fait que lors de la réaction avec l’eau, il y a formation d’espèces chargées et donc que la mesure de la conductivité devrait pouvoir nous ramener à α.

**Réf :** Epreuve orale de Chimie Florence Porteu-De-Buchère p.123

Diapo: Détermination de la constante de dissociation de l’acide éthanoïque dans l’eau

Lois de Kohlrausch : σ =λ(H3O+)° [H3O+] + λ(CH3COO-)° [CH3COO-]

A l’état final : σ = [λ(H3O+)° + λ(CH3COO-)° ]. C.α

D’où α = σ/( [λ(H3O+)° + λ(CH3COO-)° ].C)

**Expérience 4 : Mesure de la conductivité d’une solution d’acide éthanoïque**

* En préparation : Avoir étalonné au préalable un conductimètre.

Attention ne pas oublier de laver les électrodes et d'essuyer avec un papier en sortant la cellule de l'eau.

* En préparation : mesurer la conductivité de la solution à 10-2mol/L
* Devant le jury : mesure de la conductivité de la solution à 10-3 mol/L

*Présentation des mesures sur Excel :* ***calcul du coefficient de dissociation α.***

Commentaires sur les résultats : On constate que la dilution augmente la dissociation de l'acide ! (loi de dilution d'Ostwald)

Transition : On comprend donc qu'un acide fort acidifie davantage l'eau car produit plus d'ions oxonium que les acides faibles !

On a donc une notion qui nous permet de comparer les acides (resp. bases) entre eux maintenant on va essayer de comparer les acides faibles entre eux, pour cela on va parfaire la notion de force d'acide (resp. base)

# III- Constante d’acidité d’un couple acido-basique

## 1-/Définition

**La *constante d’acidité* est la constante d’équilibre associée à la réaction de l’acide sur l’eau :**

Pour l’acide éthanoïque par exemple, la constante d’acidité est lié à l’équation :

**CH3COOH (aq) + H2O(l) = H3O+(aq) + CH3COO-(aq)**

et

**Commentaire** :

- Plus la constante d’acidité est grande, plus le pKa est petit et plus l’acide est fort.

Pour l’expérience précédente **Ka =**

Excel : retour sur l’expérience 3\_4, calcul du Ka puis du pKa avec incertitudes – la valeur attendue est autour de 4,75(à 25°C) d’après le protocole.

Transition : grâce à cette notion de constante d’acidité, on peut définir pour une solution aqueuse des domaines de pH dans lesquels les espèces basiques ou acides seront prédominantes.

## 2-/Diagramme de prédominance

À partir des définitions du pKa et du pH, on peut montrer que :

On peut alors tracer le diagramme de prédominance de l’acide éthanoïque

pKa +1

pKa -1

pKa

CH3COOH majoritaire CH3COO- majoritaire

pH

CH3COOH prédominant CH3COO- prédominante

On peut rajouter d'ailleurs deux couples que l'on a rencontrés au préalable, les deux couples de l'eau. Mettre dans une autre couleur pKA= 0 (à gauche H30+ prédomine et à droite H2O). Idem autre couleur pKa=14, à droite HO- prédomine et à gauche H2O prédomine

On va se servir de ce diagramme de prédominance pour étudier les caractéristiques de certains composés utilisé en laboratoire de chimie.

## 3-/Application aux indicateurs colorés

Les *indicateurs colorés* sont des espèces acido-basiques dont les formes acides et basiques ne présentent pas les mêmes couleurs. Ceci est dû à une modification du nombre de double liaison conjuguée.

Nous allons déterminer par méthode spectroscopique la constante d’acidité d’un indicateur coloré : **le bleu de bromothymol**

( a un pKa proche de 7,1)

Diapo : Indicateur coloré BBT

On sait que le pKa est aux alentours de 7

**Expérience 5 : Détermination de la constante d’acidité du bleu de bromothymol par méthode spectroscopique** : **[3]p.135**

* En préparation : préparer 2 fioles de 50mL contenant :

Ajuster au trait de jauge avec de l’eau

* + 1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de HCl (0,1 M) (solution très acide)
  + 1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de NaOH (01,M) (sol’ très basique)
  + 1 mL de BBT à 0,04% (pipette jaugée), 10 mL de solution tampon pH = 7
* En préparation : mesurer le pH de la solution neutre. Mesurer l’absorbance pour les solution basique et acides et pour . (Penser à faire le blanc) 🡪 mettre dans l’Excel (+ incertitudes)

Le choix de cette longueur doit se faire ailleurs qu’au niveau du point isobestique et proche d’un maximum d’absorption pour toutes les solutions.

* Devant le jury : mesurer l’absorbance pour la solution neutre solutions et pour . (Penser à faire le blanc) 🡪 mettre dans l’Excel (+ incertitudes)

Diapo : Détermination pkA BBT

En préparation nous avons mesurer l’absorbance des 2 autres solutions.

Etant donné que l’on sait que le pKa du BBT est au alentours de 7, on va s’intéresser de plus près à la solution neutre.

On a vu que on peut écrire le pKa de cette solution comme :



Comment exprimer le rapport des concentrations ?

On sait que l’absorbance des solutions est reliée à la concentration en espèces colorées par la loi de Beer-Lambert :

Solution i : Ai

i=1,2 ou 3

Or en milieu acide, [BBTH]1 >> [BBT -]1 et [BBTH]1 ~ C= concentration de BBT introduite

Et en milieu basique [BBTH]3 << [BBT -]3 et [BBT -]3 ~ C= concentration de BBT introduite

où C = concentration de BBT introduite = [BBT -]2 + [BBTH]2

Finalement :

* Solution 1 : A1 . ([BBT -]2 + [BBTH]2)
* Solution 2 : A2
* Solution 3 : A3 = ([BBT -]2 + [BBTH]2)

* Devant le jury : Déterminer pka : pkA=pH+log( et incertitudes :

∆pKa=∆pH+\*[

Conclusion :

Au cours de cette leçon, nous avons vu que les acides et les bases étaient les espèces responsables de l'acidité/basicité des solutions. On a introduit des outils (constante d'acidité) qui permettent de comparer la force des acides. (on peut mentionner qu'il existe une constante de basicité mais qu'on utilise de manière générale la constante d'acidité vu que l'on travaille sur des couples, l'un est lié à l'autre)

Nous verrons par la suite que les espèces acido-basiques peuvent servir à la réalisation des dosages.

De plus, cela va nous permettre de comprendre le contrôle du pH dans les milieux biologiques. Les protéines peuvent changer de conformations en fonction du pH du milieu dans lequel elles se trouvent. Ainsi le pH dans le corps humain doit être maintenu constant d’où l’utilisation de produits cosmétiques neutres qui permettent une variation moindre du pH de la peau que leurs homologues qui sont généralement basiques.

Le pH de la peau est d’environ 5,5 et son acidité permet de protéger le corps contre des agressions extérieures.

[4]p.326 Le pH du sang est de 7,4 et est régulé par le dioxyde de carbone (Aq) qui fait partie du couple . Une variation de ce pH peut entrainer une perturbation du fonctionnement des cellules : on parle d’Acidose quand le pH est trop faible et Alcalose quand il est trop élevé.

La régulation de ce pH se fait par des systèmes de tampons chimiques (en quelques secondes) , les poumons (quelques jours) et le rein (sur plusieurs jours).

Par exemple, il existe le « tampon phosphate » ou le « tampon bicarbonate ».

QUESTIONS POSSIBLES :

* **Quel est l’acide présent dans le citron, dans le vinaigre ?**

citron : acide citrique

vinaigre : acide éthanoïque

* **Quelle est l’unité du pH ?**

pas d’unité

* **Commenter l’expression du pH. Doit-on se placer à l’équilibre pour définir le pH ?**

.

γ est le coefficient d’activité de . Il tend vers 1 pour une solution diluée.

Le pH est défini à l’équilibre.

* **Comment est-il possible de mesurer un pH inférieur à 0 ou supérieur à 14 ?**

Il faut se placer dans un autre milieu que le milieu aqueux.

Par exemple : milieu ammoniacal.

* **Qu’est-ce qu’un phénol ? Comparer son pKa à celui d’un alcool ?**

Pour juger la force d’un acide, on compare les bases conjuguées. Le phénolate est stabilisé par mésomérie. Son pKa est donc plus faible que celui d’un alcool.

pKa phénol/phénolate = 9-10

pKa alcool/alcoolate = 19

* **Quelle est la différence entre une réaction totale et quasi-totale ?**

On ne parle pas de réaction quasi-totale, on parle de réaction totale ou équilibrée.

* **Comment définit-on une solution acide ou basique ?**

ATTENTION : ce n’est pas le pH qui est acide ou basique mais la solution !

Si pH>7 alors la solution est basique.

Si pH<7 alors la solution est acide.

On peut le justifier à partir de la réaction d’autoprotolyse de l’eau.

* **Quel est le nom de Ke, de quoi dépend-il ? Quelle est son unité ?**

Ke est la constante d’équilibre de la réaction d’autoprotolyse de l’eau, elle dépend uniquement de la température et est sans dimension.

* **Dans le tableau d’avancement de l’expérience 2, pourquoi peut-on négliger la concentration en ions oxonium ?**

Parce que la concentration est très faible :

* **Comment fonctionnent les électrodes pour la pHmétrie ? Qu’est-ce qu’une électrode au calomel saturé, une électrode de verre ?**

Voir le livre *Techniques expérimentales en Chimie* de A.-S. Bernard, page 55, page 67

Voir le livre *Épreuve orale de Chimie* de F. Porteu de Buchère, page 384

* **L’électrode de verre fonctionne-t-elle pour toutes les valeurs de pH ?**

L’électrode de verre est imprécise en milieu trop acide (on n’a plus une relation affine) et en milieu trop basique ph>12 (à cause de l’erreur alcaline, cf livre de A.-S. Bernard p71)

* **Quelle est la différence entre la pHmétrie et la potentiométrie ?**

Il n’y a pas de différence.

* **Quel est le nom du point où toutes les courbes se croisent ? Justifier son existence.**

Il s’agit du point isobestique. À ce point, toutes les espèces ont le même coefficient d’extinction molaire ε.

* **Pouvait-on prendre une autre valeur de longueur d’onde pour les mesures d’absorbance ?**

On peut prendre n’importe quelle longueur d’onde, tant quelle ne correspond pas à celle du point isobestique.

* **Pourquoi le signal est-il si bruité ?**

Le signal est bruité car les concentrations des solutions étaient assez faibles.

* **Dans cette expérience, sur quelle loi se base-t-on ?**

On se base sur la loi de Beer Lambert. Cette loi est valable pour des concentrations faibles (cf livre de A.-S. Bernard p81).

Le coefficient d’extinction dépend de la longueur d’onde, de la température et de l’espèce.

* **Comment fonctionne un conductimètre ? Donner la relation entre conductivité et conductance.**

Voir le livre *Techniques expérimentales en Chimie »* de A.-S. Bernard page 73

* **Commenter les valeurs obtenues dans l’expérience 2.**

On ne retrouve pas exactement la relation car la solution mère n’avait pas exactement une concentration de .

* **Quel est le pH de l’eau distillée ? Pourquoi n’est-il pas égal à 7 ?**

Le pH de l’eau distillée est de 6. Cette valeur du pH est dû à la présence de CO2 dissous dans l’eau sous la forme H2CO3.

* **Donner la méthode pour différencier un acide fort d’un acide faible avec un dosage.**

L’allure des courbes de dosage sont différentes.

* **Quelle est la différence entre un dosage et un titrage ?**

Un dosage consiste à déterminer le titre (=quantité de matière, concentration molaire ou massique) d’un échantillon.

Un titrage est une catégorie de dosage dans lequel des réactions chimiques interviennent (l’espèce dosée est donc consommée).

1. [↑](#footnote-ref-1)