

LC13: Acides et Bases

Niveau: Terminale S

Pré-requis:

-Réaction chimique (constante d'équilibre)

-Notion de pH

-Solution aqueuse

Bibliographie:

-Physique-Chimie Tle S - Édition Hachette

-PCSI J'intègre - Dunod

Introduction:

L'acido-basicité est un concept très général, qui dépasse largement le cadre des solutions aqueuses. Nous nous limiterons au cas des solutions aqueuses, qui sont de la plus grande importance, en particulier dans les phénomènes biologiques (la plupart des enzymes travaillent à des pH particuliers, le sang est un milieu tampon très puissant et la variation de son pH de seulement 0,1 unité peut entraîner la mort...), mais aussi géologiques (l'eau étant omniprésente sur Terre intervient dans les processus de formation et de transformation des roches). La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de Brønsted et Lowry (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène, et ont posé les bases de la théorie moderne de l'acido-basicité.

Manip introductive: Mesurer pH dans différents produits du quotidien au papier pH : citron, lessive, coca, eau, vinaigre ...

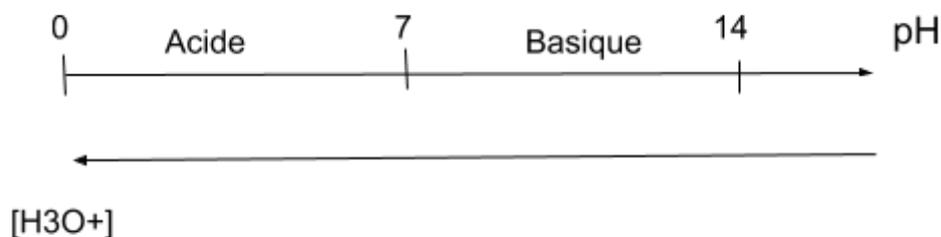
<https://intra-science.anaisequey.com/experiences/92-details/284-exp-ph-deroulement>

I - Les acides et les bases

1) Rappel : le pH

On a vu que $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration en ions oxonium en mol.L^{-1}

Axe des pH (à 25°C) :



Plus le pH est petit, plus $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est grand = plus la solution est acide.

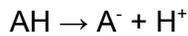
En solution acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$

En solution basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$

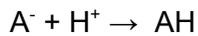
→ Pour mesurer le pH, possibilité d'utiliser un pH-mètre (appareil qui mesure une différence de potentiel évoluant de façon affine avec le pH) ou encore un indicateur coloré (espèce qui change de couleur avec le pH : papier-pH, BBT, jus de chou rouge..)

2) Théorie de Brönsted

Un acide de Brönsted est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (ion H^+).

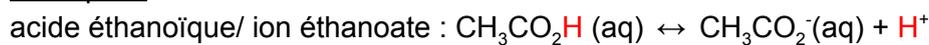


Une base de Brönsted est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons.



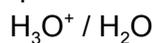
L'acide AH et la base A^- sont conjugués et forment un couple acido-basique AH/A^- . Chaque couple est défini par sa demi-équation.

Exemples:



3) Les couples de l'eau

Certains éléments se comportent à la fois comme un acide et une base: on l'appelle amphotère ou ampholyte. L'eau est un ampholyte : elle intervient dans 2 couples en tant qu'acide ou base.



II) L'équilibre acido-basique

1) Réactions acido-basique

Le concept d'acidité et basicité de Brönsted se fonde sur le fait que la réaction d'un acide ou d'une base ne sont pas indépendantes mais résulte d'un même phénomène : un transfert de proton de l'un des deux composés vers l'autre.

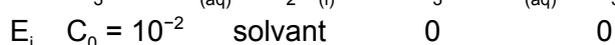
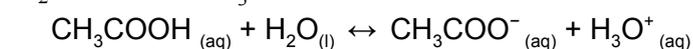
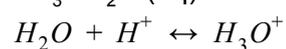
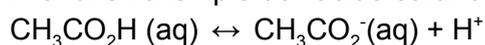
Expérience :

-Solution aqueuse S_1 de concentration 10^{-2} mol/L d'acide éthanoïque. On mesure le pH.

-Solution aqueuse S_2 de concentration 10^{-2} mol/L d'acide chlorhydrique. On mesure le pH.

On constate qu'on obtient pas le même pH alors que la concentration initiale est la même, que se passe-t-il?

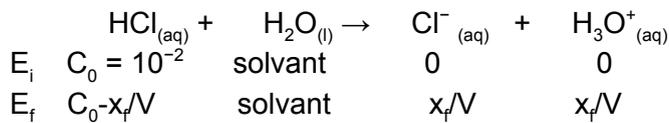
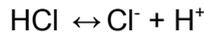
Prenons l'exemple de l'acide éthanoïque dans l'eau :



Il y a transfert de protons entre les 2 couples acide/base.

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$. Le pH mesuré vaut 3,5 ce qui donne $[H_3O^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \ll C_0$. On a une réaction équilibrée.

Prenons maintenant l'exemple suivant:



$[H_3O^+] = 10^{-pH}$. Le pH mesuré vaut 2, ce qui donne $[H_3O^+] = 10^{-2} \approx C_{max}$. On a une réaction quasi-totale.

2) La force des acides et des bases

a) Acides et Bases faibles

Un acide est faible si sa réaction avec l'eau est limitée. AH est le réactif limitant, il sera encore présent en solution. La réaction est équilibrée.

Une solution d'acide faible contient AH, A⁻, H₂O, H₃O⁺

Exemple avec l'expérience précédente CH₃COOH est un acide faible, car il ne réagit pas totalement avec l'eau.

De même, une base est faible si sa réaction avec l'eau est limitée. A⁻ est le réactif limitant.

Exemple: CH₃COO⁻ la base conjuguée de CH₃COOH. Autres exemples: NH₃, aniline



Rappel: Dans le cas d'une réaction limitée, le système atteint un état d'équilibre : les réactifs et les produits coexistent.

b) Acides et bases fortes

Un acide est fort si sa réaction avec l'eau est totale. AH n'existe plus en solution à la fin de la réaction : $n_i(AH) = n_f(H_3O^+)$. Une solution d'acide fort est une solution d'ions H₃O⁺.

Exemple avec l'expérience précédente HCl est un acide fort car il réagit totalement avec l'eau.

De même, une base est forte si sa réaction sur l'eau est totale. A⁻ n'existe plus en solution à la fin : $n_i(A^-) = n_f(HO^-)$. Une solution de base forte est une solution d'ions HO⁻.

Exemple: NaOH (soude)

Le pH d'une solution diluée d'acide fort de concentration C en soluté apporté est $pH = -\log C$. (Vérifier avec l'expérience précédente).

Pour une base forte : $pH = 14 + \log C$

3) La constante d'acidité

Soit un couple HA/A⁻ dont l'acide réagit avec l'eau, la constante d'acidité Ka du couple est la valeur numérique du quotient :

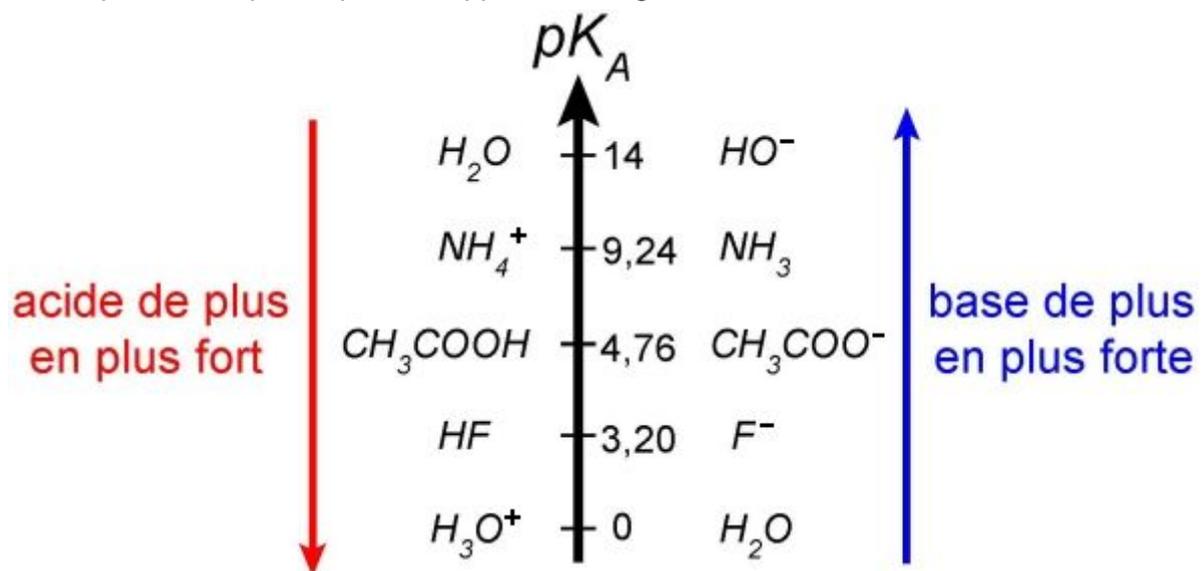
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \text{ et par définition } pK_a = -\log(K_a)$$

Donc, on a : $pK_a = -\log K_a = -\log\left(\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}\right) = -\log[H_3O^+] - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$

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

Le pKa caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à l'accepter. Pour une même concentration en soluté apporté:

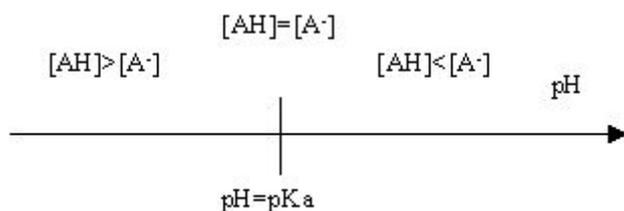
- un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton donc que le pKa du couple auquel il appartient est petit.
- une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton et donc que le pKa du couple auquel elle appartient est grand.



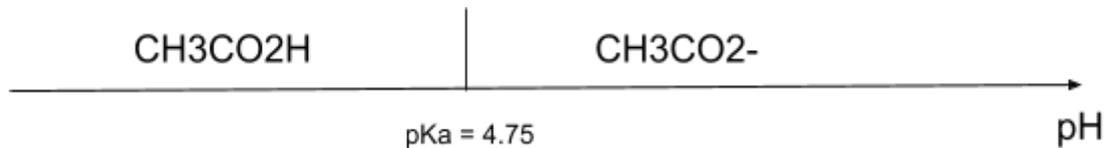
Remarques : les valeurs extrêmes de l'échelle de pKa sont celles des couples de l'eau. En solution aqueuse l'acide le plus fort est H₃O⁺ et la base la plus forte OH⁻.

→ **Les domaines de prédominance**

- Si pH=pKa, alors [AH]=[A⁻] aucune espèce prédomine
- Si le pH > pKa, [AH]<[A⁻] la forme basique prédomine
- Si le pH < pKa, [AH]>[A⁻] la forme acide prédomine



Exemple: CH₃COOH/CH₃COO⁻



4) L'Autoprotolyse de l'eau

Comme les acides et les bases réagissent entre eux, l'eau peut réagir avec elle-même ! On appelle cette réaction d'autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^-$ Cette réaction a lieu dans toute solution aqueuse.

On définit alors le produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}$
 → On en déduit le $pK_e = -\log(K_e)$

On détermine la valeur de K_e à 25°C, on sait que le pH de l'eau "pure" est égal à 7, on a $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/L, or $[H_3O^+] = [OH^-]$, on en déduit $K_e = 10^{-14}$, soit $pK_e = 14$.

III - Détermination du pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

si le temps : <http://www.chimix.com/devoirs/t138.htm>

Conclusion :

Les acides et les bases sont des espèces très courantes en chimie. Elles sont utiles en chimie organique ou en chimie générale pour les synthèses ou aussi effectuer des dosages qualitatifs.

- Parler du mélange d'acides faibles : on peut les classer en fonction de leurs pKa et ainsi prévoir les réactions.
- Principe du dosage

Remarques:

Lien entre acides de Lewis et acides de Brønsted : les bases de Lewis sont généralement des bases de Brønsted, car elles peuvent se fixer sur H^+ . Cependant les acides de Lewis ne sont pas forcément des acides de Brønsted, par exemple Ag^+ (non acide pour Brønsted) ou H_3PO_4 (non acide pour Lewis).

Questions :

- Sonde pH-mètre, électrode de verre, fonctionnement ?
<http://www.ipgp.fr/~losno/Manips/pH/appareilsdem mesure.html>
- Composition du coca et de la lessive ? quels acides, quelles bases ? Acide phosphorique dans le coca, NaOH dans la lessive
- Exemples d'acide et de base de Lewis : https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_de_Lewis,
https://fr.wikipedia.org/wiki/Base_de_Lewis
- Autre espèce amphotère ? HCO_3^-
- pH eau distillée par égal à 7 pourquoi? Le pH de l'eau distillée est théoriquement de 7, cependant, il est extrêmement instable car l'ajout de très faibles quantités d'ions peut le

changer de façon importante. Pour cette raison, laissé à l'air libre et à température ambiante, le pH de l'eau distillée est d'environ 5,4 car du CO_2 s'y dissout et se combine avec l'eau pour former de l'acide carbonique ($\text{CO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$)

-Autre solvant que l'eau pour pKa excentrique ? ammoniac liquide pour avoir accès aux bases plus fortes, acide acétique pour les acides plus forts

- Quelles sont les limites d'applications de la formule $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$? Pour des concentrations encore plus faibles en ions en solution, on peut assimiler l'activité des ions H^+ à leur concentration (le coefficient d'activité tend vers 1).

- Comment définiriez-vous la notion de pH dans le supérieur ? $\text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$

- Que signifie le symbolisme double flèche, flèche simple dans les équations de réaction ? réaction équilibrée, réaction totale.

- D'où vient l'origine de l'échelle du pH ? Pourquoi a-t-on pH [0 ; 7] pour les solutions acides ? Et [7 ; 14] pour les solutions basiques ? Par rapport à l'autoprotolyse de l'eau à 25°C.

- Que pensez-vous de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ? Dans quel sens est-elle favorisée ? Favorisée dans le sens de la formation d'eau car $K_e = 10^{-14}$.

-Comment savoir dans quel sens évolue une réaction ? Comment on sait si une réaction est totale ? En calculant la constante de réaction.

-Pourquoi le pKa de l'acide lactique est-il plus bas que celui de l'acide éthanoïque ? Acide lactique a 2 protons possible (je crois que c'est ça la justification).

-Quand est-ce qu'on voit le pH et comment, au collège ? En 3ème. Comment la notion est-elle amenée ? La notion est amenée en parlant tout d'abord des ions en solution, puis on introduit le pH en le liant à la quantité d'ion H^+ et OH^- avec l'échelle de pH de 0 à 14.

-Ka sans units, l'élève pige pas parce qu'on a des concentrations, comment lui expliquer-vous ? c'est standard, on divise les concentrations par $C^\circ = 1\text{mol/L}$