

Acides et bases

16 juin 2021

Document en construction. Leçon de niveau terminale STL option SPCL.

Prérequis. Requiert les fondamentaux : dosage par titrage. On fera rapidement des rappels (définition d'un acide et d'une base, d'un couple acide-base au sens de Brønsted) avant d'introduire des nouveautés. Requiert les formules développées, les schémas de Lewis, certaines fonctions chimiques élémentaires (acide carboxylique)

Notions à développer. Constante d'acidité et pKa, lien avec la force des acides et des bases, coefficient de dissociation (influence du pKa et de la dilution), réaction acide-base, quotient de réaction, relation de Hendersson-Hasselbalch, pH d'une solution aqueuse, titrages acide-base directs et indirects.

Manip support. On se propose de réaliser le dosage de l'acidité d'un vinaigre : ce sera un dosage direct, l'occasion de détailler le déroulement du titrage (constante de la réaction, on n'oubliera pas de donner les schémas de Lewis de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate. Le titrage sera suivi par pH-métrie, il faudra se rappeler comment fonctionne l'électrode de verre ; on pourra discuter des indicateurs colorés).

Comment expliquer les propriétés nettoyantes ou détartrantes du vinaigre ?
Le goût du citron ? Comment contrôle-t-on la qualité de l'eau d'une piscine ?
Comment digérons-nous les aliments ?

Nous exploitons les propriétés particulières de certaines molécules : les acides et les bases. Au cours de cette leçon nous allons voir comment définir un acide, une base, quelles sont leurs propriétés et comment ils se comportent

en solution aqueuse. Nous aborderons également leurs applications à l'analyse chimique, et les méthodes permettant de déterminer leur concentration.

1 Définitions

1.1 Rappels de première

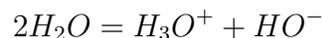
le pH définition du pH, de l'autoprotolyse de l'eau, du produit ionique de l'eau à 25°C.

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

Le pH est une grandeur caractérisant une solution aqueuse, elle se définit ainsi.

Plus acide : pH bas (beaucoup d'ions hydronium) et plus basique : pH haut. On dit que la solution est acide, ou basique.

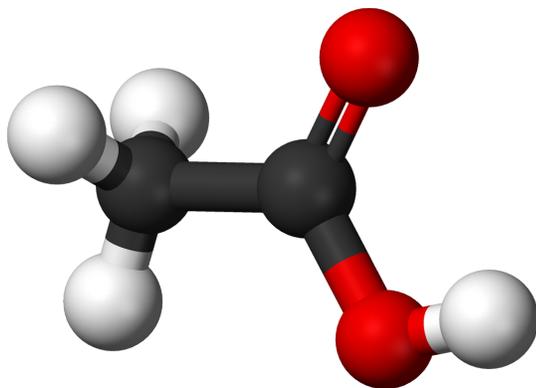
Autoprotolyse de l'eau :



Cette réaction se produit naturellement dans une solution aqueuse. Elle est caractérisée par une certaine constante d'équilibre : $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$ à 25°C.

pH d'une solution neutre : pour $[H_3O^+] = [HO^-]$ à 25°C, on a donc pH = 7 pour avoir une solution neutre.

Acides Un acide est une espèce chimique qui est susceptible de donner un proton H^+ Réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau.



Bases Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ . Réaction de protonation de l'ammoniac, formation de l'ion ammonium.

Les définitions d'acide et de base telles qu'on les a données ici sont des définitions qui ont été élaborées par Brønsted. On citera, pour la culture, les acides et bases de Lewis : un acide peut capter un doublet d'électrons (et se lier à une base) et une base peut donner un doublet d'électrons (et se lier à un acide). Les définitions de Lewis et Brønsted ne se recoupent pas forcément. Il faut donc s'assurer, quand on parle d'acides et de bases, de quelle définition on va prendre. Mais la plupart du temps, on parlera d'acides et bases de Brønsted, et toute la suite de la leçon portera sur eux.

Couple acido-basique On remarque que quand un acide lâche son proton, il devient une base. On peut faire la réaction en sens inverse. Cela donne lieu à des *couples acide-base*.

Expliciter pour l'acide éthanoïque et l'ion éthanoate.

Le cas particulier de l'eau : une espèce amphotère, impliquée dans deux couples acide-base.

1.2 Nouvelles notions en terminale STL SPCL

Constante d'acidité et pKa On définit, pour un acide en solution aqueuse, la constante d'acidité suivante : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$ c'est la constante d'équilibre de sa réaction de dissociation. Exemple pour acide éthanoïque. Elle ne dépend que de la température. Elles sont en général tabulées pour la température de 25°C.

On définit également le $pK_a = -\log K_a$. Pour l'acide éthanoïque par exemple il vaut 4,76 à 25°C.

Polyacides et polybases ? Présenter l'acide citrique, l'ion hydrogénocarbonate (acide carbonique) : plusieurs pKa correspondant à plusieurs acidités (on se concentrera sur l'ion hydrogénocarbonate puisqu'il est mentionné au programme des autres filières)

Relation de Hendersson-Hasselbalch. Regardez comme c'est magnifique : $Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \Leftrightarrow pKa = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = -\log[H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ et nous y voilà. Cette relation facile à obtenir est extrêmement utile pour établir les diagrammes de distribution.

Diagrammes de prédominance et de distribution. On peut voir que d'après la définition du pH et du pKa, on peut tracer des diagrammes de prédominance : si $pH > pKa$ alors l'espèce basique du couple prédomine en solution. Relation de Henderson-Hasselbalch : $pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$
 Prédominance : juste un axe gradué avec des zones coloriées. Diagramme de distribution : on a un second axe qui montre la proportion. Montrer qu'on peut en tracer un avec Python, avec l'acide éthanoïque.

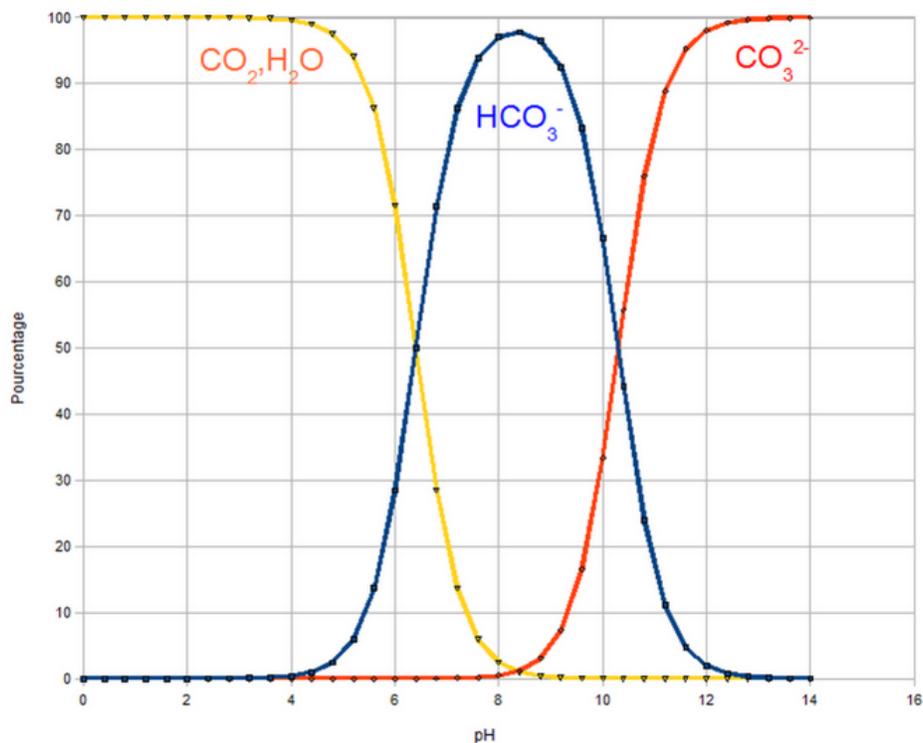


Diagramme de prédominance pour l'acide carbonique.

Acides faibles, acides forts. L'échelle des pKa permet de classer les acides par leur force : certains acides réagissent totalement une fois mis dans l'eau. C'est le cas par exemple de l'acide chlorhydrique. C'est un acide fort. La soude est considérée comme une base forte : elle se dissocie totalement en ions Na^+ et HO^- ; ensuite HO^- est capable de capter un proton H^+ .

Conséquence : pH d'une solution d'acide fort = $-\log C_0$ (montrer avec un tableau d'avancement pour la dissociation de l'acide chlorhydrique) ; pour une base forte c'est $14 + \log(C_0)$ à $25^\circ C$ (on peut montrer avec de la soude).

2 Coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation est $\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$; c'est le rapport entre la quantité d'espèce dissociée par mole d'acide introduit en solution (à reformuler).

Présenter le calcul, dépendance vis-à-vis de la dilution, du pKa : pour l'acide éthanoïque :

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
C_0	Excès	0	0
$C_0 - x$	Excès	x	x

On cherche à calculer α c'est égal à $\frac{x}{C_0}$ et $K_a = \frac{x^2}{C_0 - x}$; on résout une équation du second degré et $\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2C_0}$; donc plus K_a augmente plus de taux de dissociation augmente (donc plus pKa est bas plus α est élevé). La dilution : on fait baisser C_0 et on a quelque-chose qui est vaguement exprimé en $\frac{\sqrt{C_0}}{C_0}$ donc le coefficient de dissociation augmente lorsqu'on dilue l'acide.

3 Dosages acido-basiques

Etalonnage du pH-mètre : solutions tampon.

Dosage d'un vinaigre. Titre indiqué sur la bouteille. Au pH-mètre, au moyen de solutions tampon, ou d'un indicateur acido-basique.

On préférera le pH-mètre au moins au début, afin de déterminer une mesure du pKa. Pour cela il ne faut pas trop diluer la solution initiale. On titrera avec de la soude.

Calculer la concentration en vinaigre au moyen du degré d'acidité indiqué, et de la masse volumique du vinaigre. Calculer la concentration voulue de soude pour avoir un volume équivalent vers les 10mL.

Présenter la courbe de dosage, à la demi-équivalence on a $pH = pKa$ dans le meilleur des cas (faire le lien avec la relation de Hendersson-Hasselbalch).

Principe d'une solution tampon.

4 Solution tampon

L'analyse d'une courbe de titrage acido-basique montre que vers la demi-équivalence, on a un pH qui varie relativement peu lors de l'introduction de

la solution titrante. Ce principe est employé pour créer des *solutions-tampon* dont le rôle est d'avoir un pH relativement très stable si on y ajoute une quantité (modérée) d'acide, de base ou si on la dilue. Ces solutions peuvent servir à étalonner un appareil de mesure (pH-mètre) mais également à réguler le pH d'un milieu pour qu'une réaction puisse s'y dérouler dans de bonnes conditions (par exemple les réactions biologiques, les ions hydrogénocarbonate contribuent à tamponner le sang humain pour qu'il reste à un pH environ égal à 7,4).

Autres pistes

Tableau avec acides et bases courants. Titrage d'un polyacide/polybase (ion hydrogénocarbonate est un bon candidat). Dosages colorimétriques.

Conclusion

Nous avons pu ainsi donner un tour d'horizon des acides et des bases de Brønsted en solution aqueuse, et donné des méthodes d'analyse les concernant. Les propriétés des acides et des bases sont exploitées de bien des manières : traitement des eaux, étapes de synthèse, stabilisation de certaines espèces (voir diagrammes potentiel-pH, mais ce n'est pas adapté au lycée) ; notre propre sang est une solution tampon, en effet les molécules de notre corps ont besoin de conditions de pH très spécifiques pour fonctionner correctement.

Bibliographie

<http://www.pontoniers-physique.fr/TS/2015/2015180TPDosageVinaigreCor.pdf>
<https://cahier-de-prepa.fr/bcpst1-prevert/download?id=124>
[http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/phy_chi/Menu/Activites_pedagogiques/
tableau_avancement/liv_titrage_pdf.pdf](http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/phy_chi/Menu/Activites_pedagogiques/tableau_avancement/liv_titrage_pdf.pdf)
<http://spc-st-charles.e-monsite.com/medias/files/14-t1-dosage-des-ions-hydrogenocarbonates-correction.pdf>
<http://www.lem.ulg.ac.be/Create/AcidesBases2emeEprv2011.CG/page.09.htm>
<http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/tp5.dissociation-d-un-acide.pdf>
https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/9429/mod_label/intro/PCMterm_FS02_AcidesBases.pdf
http://www.ac-grenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Eau/eau_environnement/co/solubilite_pH.html