

LC14 : Réaction chimique par échange de proton (L)

Antoine Allard / Pascal Neveu

Bulletin officiel Terminale S :

Structure et transformation de la matière	
Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Réaction chimique par échange de proton Le pH : définition, mesure.</p> <p>Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acide-base ; constante d'acidité K_a. Échelle des pK_a dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α-aminés).</p> <p>Réactions quasi-totales en faveur des produits : - acide fort, base forte dans l'eau ; - mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau.</p> <p>Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.</p> <p>Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.</p>	<p><i>Mesurer le pH d'une solution aqueuse.</i></p> <p>Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted. Utiliser les symbolismes \rightarrow, \leftarrow et \rightleftharpoons dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées. Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_a du couple. <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.</i></p> <p>Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.</p> <p><i>Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.</i></p> <p>Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.</p>

! Attention avec la notation \rightleftharpoons (que l'on a utilisé dans notre leçon), voir fin de compte rendu !

Remarques des années précédentes :

2013 :

- Faire une leçon expérimentale, pas uniquement basée sur les calculs
- Ne pas écrire d'équation bilan avec les mots "acide" et "base"
- Utiliser des exemples de couple avec ordres de grandeur des pK_a
- Connaître le fonctionnement d'un pH-mètre
- Influence du pH sur la couleur des fleurs
- Bon acide = stabilisation de la base conjuguée par délocalisation
- Pluies acides à cause des rejets de dérivés d'azote et de soufre dans l'air par l'Homme
- Pouvoir nivelant de l'eau
- Nom d'une base organique : caféine, cocaïne,...
- Changement de couleur
- Utilisation du papier pH : pas directement dans la solution

Avant, cette leçon n'existait pas, son équivalent était peut être "Équilibre en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques".

Bilan de la session 2014 : (Note = 02/15, donc a priori c'est ce qu'il ne faut pas faire)

a) Commentaire du jury :

Cette leçon n'a pas suffi, car j'ai essayé de faire trop de chose au tableau, sans manipuler et j'ai été un peu répétitif donc j'ai perdu du temps. Bilan ce qui est à faire: aller plus vite sans essayer de faire trop bien, montrer qu'on sait un max de chose et éclaircir les points flous pendant les questions avec le jury, c'est déjà bien.

b) Plan :

I – Acide et base au sens de Brönsted

- 1) Acide et base (déf)
- 2) Couple acido-basique (présentation $\frac{1}{2}$ équation, acide éthanoïque et cas de l'eau)
- 3) Mesure d'un pH (présentation pH-mètre, étalonnage, etc)

II – Réaction acido-basique, par échange de proton

- 1) Réaction acide base
- 2) Acide fort/base forte (présentation, manip du dosage, que j'ai choisi de ne pas faire pour avancer en passage)
- 3) Acide faible/base faible (présentation, pKa, échelle de pKa, diagramme de prédominance)

III – Applications (pas eu le temps de présenter)

- 1) Indicateur coloré (manip teinte sensible du maréchal)
- 2) Dosage acide faible/base forte - Acidité du vinaigre

A la fin du passage, j'avais juste fait une présentation théorique en expliquant comment mesure un pH, avec une mesure quantitative, j'étais donc déçu.

c) Questions :

- Des questions de bases et le niveau n'augmentait pas, c'était donc peu rassurant.

Notre leçon :

Biblio : Cachau acides/bases [1]

Lemaréchal [2]

Micromega - TS Physique-Chimie

Ajout d'une infusion de choux rouge avec des solutions à des pH différents [1]

I/ Acidité, basicité

- 1) potentiel hydrogène - pH
- 2) Mesure de pH
- 3) Acides et bases de Bronstet (1923)

II/ Acide fort & base forte

- 1) Couples de l'eau
- 2) Force d'un acide ou d'une base
- 3) Mélange d'un acide fort et d'une base forte [1]

III/ Acide faible & base faible

- 1) Réaction partielle
- 2) Détermination du pKa de l'aspirine [1]
- 3) Contrôle du pH [1,2]

Niveau : TS

Prérequis :

- dosage spectrophotométrique (! voir remarques fin de compte rendu !)
- évolution d'un système chimique
- la notation [...] désigne [...] /CO

Introduction :

Notion intuitive d'acidité dans les aliments : agrumes. Au contraire, les produits ménagers sont basiques.

Certaines plantes doivent leur couleur à l'acidité de l'environnement dans lequel elles se trouvent.

Exemple du chou rouge : infusion de chou rouge : quelques gouttes dans différents tubes à essai du plus **acide** au plus **basique**.

Ce qui amène à définir l'acidité et la basicité d'une solution, que l'on caractérise par une grandeur nommée potentiel hydrogène.

I. Acidité - basicité

A. Le potentiel Hydrogène (pH) : définition

Le pH est une grandeur qui quantifie l'acidité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est le nombre qui exprime la concentration en ions oxonium H_3O^+ . Cette relation est valable pour $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0.10 \text{ mol/L}$.

On peut en déduire la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Terminologie : Une solution aqueuse est dite :

- acide si $\text{pH} < 7.0$ à 25°C
- basique si $\text{pH} > 7.0$ à 25°C
- neutre si $\text{pH} = 7.0$ à 25°C

Exercice : A l'aide d'une calculatrice, calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide forte de concentration $\text{pH} = 2.5$

Réponse : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

C'est bien beau, mais comment on fait pour le mesurer ?

B. Détermination de pH

Le pH peut se mesurer par :

- un indicateur coloré de façon peu précise

Expérience : mettre du citron dans un tube à essai, de l'Ajax dans un second, et mettre quelques gouttes de chou rouge infusé

- du papier pH (à une unité près)

Expérience : mettre une goutte de citron et d'Ajax sur du papier pH

- mesure avec un pHmètre étalonné (à 0.1-0.01 près)

Maintenant qu'on sait dire si une solution aqueuse est acide ou basique par la mesure de son pH, on aimerait connaître ce qui différencie chimiquement une espèce acide d'une espèce chimique.

C. Acide-base de Brønsted (scientifique danois, 1923)

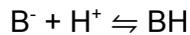
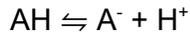
Acide = entité chimique susceptible de céder un ion H^+

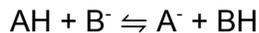
Base = entité chimique susceptible de capter un ion H^+

Un couple acide-base est constitué d'un acide AH et d'une base A^- (dits conjugués) liés par l'équation $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$.

On utilise le signe \rightleftharpoons pour signifier que ces réactions peuvent se faire dans les deux sens.

Une réaction entre un acide AH et une base B^- s'écrit :





Voilà maintenant on connaît tout sur les acides et les bases, on va désormais définir quelques propriétés sur les acides afin de savoir si un acide est plus fort qu'un autre par exemple.

II. Acide fort et base forte

A. Couples de l'eau

L'eau est la forme acide du couple H_2O/HO^- : $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

L'eau est la forme basique du couple H_3O^+/H_2O : $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$

Une espèce chimique qui, comme l'eau, est la forme acide d'un couple et la forme basique d'un autre est une espèce **amphotère**.

La combinaison de ces deux demi-équations donne : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

Cette réaction chimique est appelée **autoprotolyse** de l'eau, c'est une réaction acido-basique. Le produit des concentrations $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$ est le **produit ionique de l'eau** (constante sans unité).

Il vaut $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à $25^\circ C$.

Il vaut $K_e = 1,9 \cdot 10^{-14}$ à $25^\circ C$

Retour sur la terminologie : Une solution aqueuse est dite :

- acide si $[H_3O^+] > [HO^-]$ donc si $pH < 7.0$ à $25^\circ C$
- basique si $[H_3O^+] < [HO^-]$ donc si $pH > 7.0$ à $25^\circ C$

- neutre si $[H_3O^+] = [HO^-]$ donc si $pH = 7.0$ à $25^\circ C$

B. Définition de la force d'un(e) acide/base

Lorsqu'un acide AH réagit **quasi totalement** avec l'eau : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$, on dit que AH est un **acide fort**. Il n'existe donc pas dans l'eau, il est sous la forme A^- et H_3O^+ . On associe une grandeur sans unité à cette équation appelée **constante d'acidité** du couple AH/A^- : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \gg 1$.

On note $pKa = -\log(K_a)$. Soit $K_a = 10^{-pKa}$.

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

De même, une **base forte** B libère des ions HO^- par réaction **quasi totale** avec l'eau et n'existe donc pas en présence d'eau.

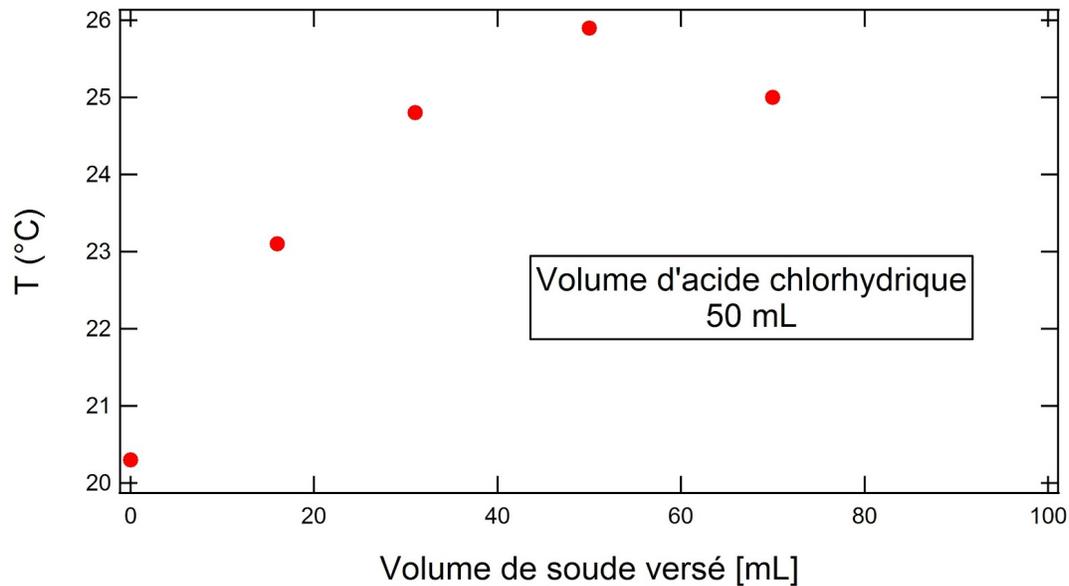
Exemple : acide chlorhydrique/ ion chlorure HCl/Cl^- $pKa = -3$
ammoniac / ion amidure NH_3/NH_2^- $pKa = 23$

C. Mélange d'un acide fort et d'une base forte

Expérience : dans un calorimètre avec du HCl à $1M$, lorsque l'on ajoute progressivement du $NaOH$, on constate une élévation de la température.

Réaction **quasi totale** qui libère de l'énergie thermique. Elle est qualifiée d'**exothermique**. Plus l'avancement de la réaction est grand, plus l'énergie produite est grande.

Sécurité : Les mélanges d'acides forts et bases fortes concentrés doivent être réalisés avec précaution : bain de glace. Pot de lunettes, blouse, gants.



III. Acide faible et base faible

A. Réaction partielle

Certains acides réagissent **partiellement** avec l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, donc c'est un **acide faible** et A^- est sa **base faible** conjuguée. Cette réaction conduit à un état d'équilibre.

Exemple : ion ammonium / ammoniac $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ pKa = 9.2

ion hydrogencarbonate / ion carbonate HCO_3^- / CO_3^{2-} pKa = 10.3

acide carbonique / ion hydrogencarbonate $(CO_2, H_2O) / HCO_3^-$ pKa = 6.4

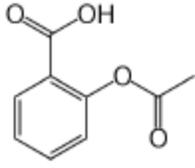
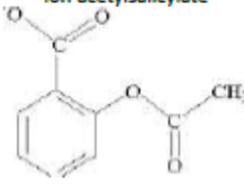
On peut identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base en connaissant le pH du milieu : **diagramme de prédominance**.

Quand le $pH = pKa$, les concentrations de la forme acide et basique sont égales. Quand $pH < pKa$ la forme acide prédomine, et quand $pH > pKa$ la forme basique prédomine.

La mesure du pKa d'un acide peut se faire par pH-métrie en mesurant le pH, d'une solution de concentration connue, mais on peut également le faire par dosage pH-métrique.

B. Détermination du pKa d'un comprimé d'aspirine

Expérience : pH-métrie et indicateur coloré.

	Acide acétylsalicylique	Soude	Ion acétylsalicylate	Eau
		OH^-		H_2O
État Initial $V_{\text{versé}} = 0 \text{ mL}$	$n_a = \frac{m_a}{M_a}$	≈ 0	0	excès
$V_{\text{versé}} = V_b < V_{\text{eq}}$	$n_a - C_b V_b$	≈ 0	$C_b V_b$	excès
$V_{\text{versé}} = V_b > V_{\text{eq}}$	≈ 0	$C_b (V_b - V_{\text{eq}})$	$n_a = C_b V_{\text{eq}}$	excès

But : Accéder à m_a donc à n_a donc à V_{eq}

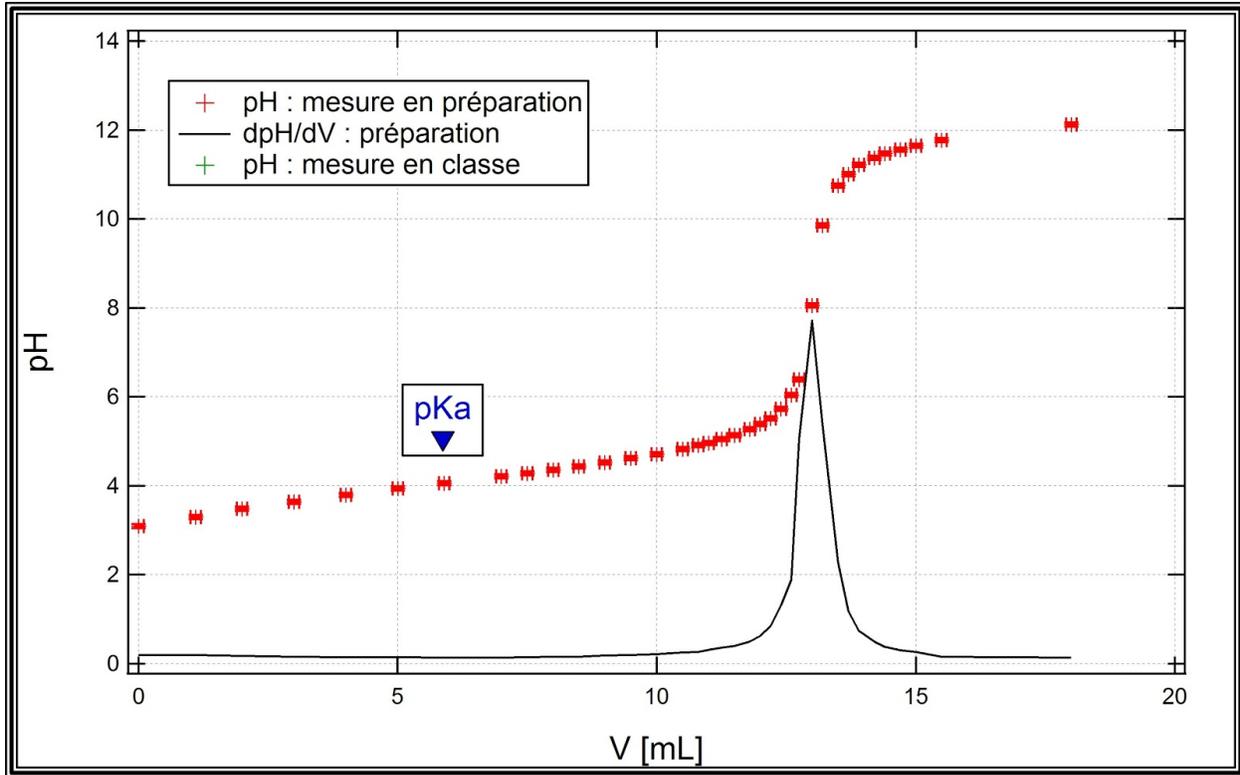
$$m_a = M_{\text{asp}} C_b V_{\text{eq}}$$

Masse du cachet	Masse d'acide acétylsalicylique
260 mg	234 mg
600 mg	?

Masse de l'acide acétylsalicylique dosée : $m_a = M_a n_a = M_a C_b V_{\text{eq}}$

$m_{\text{asp}} = 261 \text{ mg}$	$m_a = 234 \text{ mg}$
$m_{\text{asp}} = 600 \text{ mg}$	$m_a = 537 \text{ mg}$

Attention à dire que on verra en TP que $\text{pH}(\frac{V_{\text{eq}}}{2}) = \text{pKa}$. On a déjà vu les dosages spectrophotométrique, on voit bien ici le changement de couleur avec le chou rouge.



C. Contrôle du pH

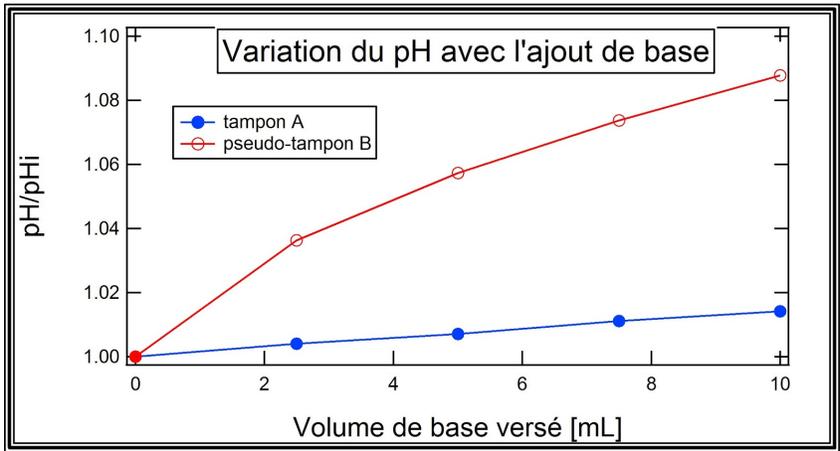
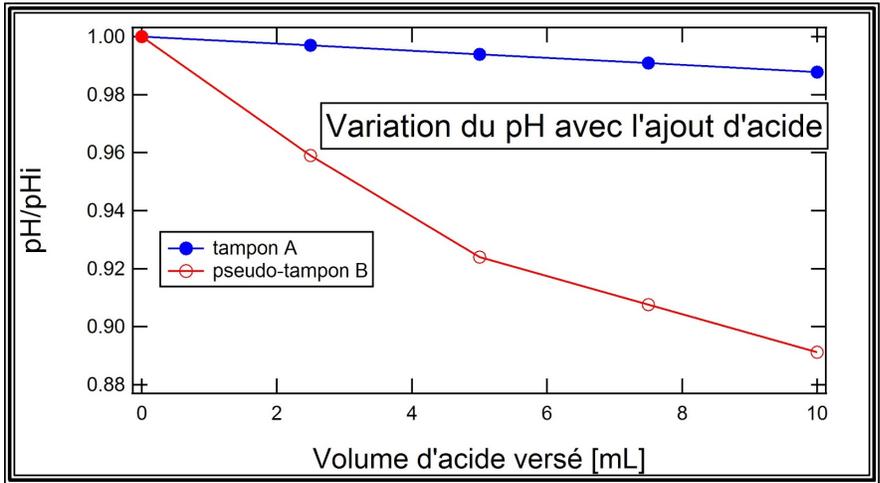
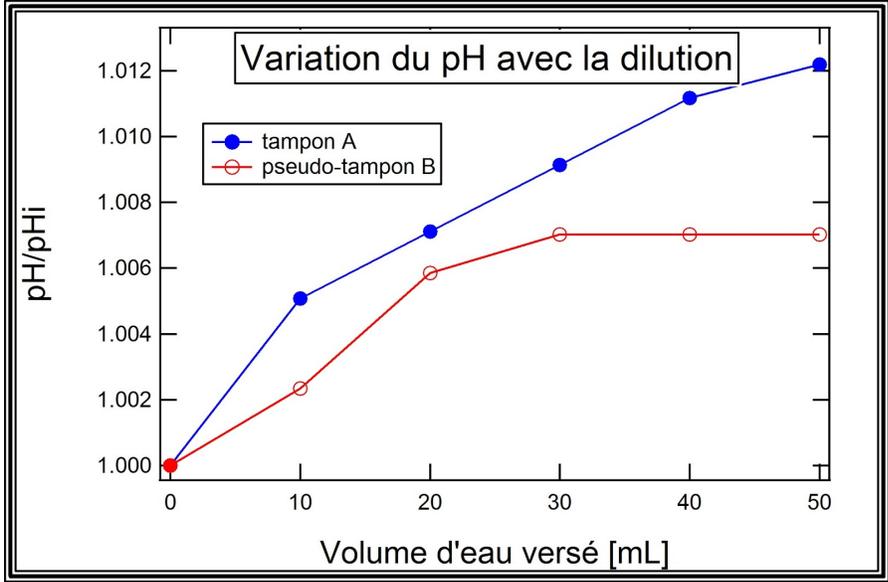
On appelle solution tampon, une solution pour laquelle la présence des formes acide et basique d'un couple acido-basique empêche le pH de varier sensiblement lors d'un ajout modéré d'acide fort, de base forte ou lors d'une dilution. Elle est efficace pour l'intervalle $[pKa-1; pKa+1]$.

Expérience : de milieu tampon de milieux biologiques

Le contrôle corporel du pH sanguin est un exemple d'homéostasie (capacité d'un organisme à neutraliser les changements environnementaux par des réponses physiologiques). Dans le sang, il y a deux systèmes tampons : l'un implique le couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$. La concentration de dioxyde de carbone dissous peut être contrôlé par la respiration : expiration = appauvrissement en $CO_2(aq)$, donc élévation du pH. Inspiration, c'est le contraire. Les reins jouent également un rôle dans le contrôle de la concentration en ions oxonium. L'ammoniac NH_3 formé par libération d'azote à partir de certains acides aminés se combine avec l'excès d'ions oxonium : l'ion ammonium NH_4^+ formé est évacué par l'urine.

L'activité d'une enzyme est très dépendante du pH. L'activité catalytique de la trypsine est maximale à pH voisin de 8, proche de celui du milieu intestinal, alors que celle de la pepsine est maximale dans le milieu acide de l'estomac.

Manip du Cachau



Culture générale :

Le phénomène de pluie acide résulte de la formation dans l'atmosphère d'acides nitrique HNO_3 et sulfurique H_2SO_4 qui se dissolvent dans l'eau. Le territoire du Québec possède de nombreux lacs acides dont le pH est inférieur à 5.5. L'acidité peut être d'origine naturelle ou humaine : acidité des précipitations car émission d'oxydes de soufre et d'azote.

Le pH des piscines doit être contrôlé pour que sa valeur soit entre 7.2 et 7.4. Pour cela on utilise un produit contenant le solide NaHSO_4 (acidifie), et un contenant le solide CaCO_3 basique.

QUESTIONS:

- C'est quoi une bonne solution tampon ? Comment en fabriquer une ? Mélange équimolaire de l'acide et de la base conjuguée dans de grande quantité. C'est quoi le pouvoir tampon ? Lien avec la quantité ajoutée du couple acide/base ? Le pouvoir tampon est défini par $\beta = \frac{dc}{dpH}$ avec c la concentration en acide (ou base, mélange équimolaire). On peut montrer via le K_a qu'on a $\beta = c \frac{\ln 10}{2}$ d'autant plus grand que 'c' est grand.
- As-tu vraiment pH 14 dans ton tube à essai avec de la soude à 1M ? Pour de telles concentrations, il n'est plus possible de confondre concentration et activités, le pH n'est pas de 14.
- Comment fonctionne une électrode de verre ?
- Quelle est l'évolution de K_e avec la température ? Peut-tu le retrouver avec le loi de Van't Hoff ? L'autoprotolyse de l'eau est une réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), donc d'après la loi de Van't Hoff sa constante de réaction associée augmente avec la température.
- Pourquoi les réactions acides-bases que tu as écrites avec des acides fort sont quasi totales ? Pourquoi n'est-il pas possible d'avoir une rupture d'équilibre ? La variance du système vaut $v=4$ constituants chimique - 1 réaction + 2 - 1 phase = 4 > 0, pas de rupture d'équilibre possible. Même la variance réduite pour laquelle en fait l'évolution est monobare vaut $3 > 0$.
- Que veut-dire la notation $\Delta_r X$?
- Comment s'écrit le transfert thermique Q dans ton expérience ou tu montres le caractère exothermique de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau ? $Q = mc_v \Delta T + \xi \Delta_r H$ en négligeant les pertes par le calorimètre. La capacité calorifique d'un calorimètre est de l'ordre de combien ? de l'eau ? 4J/K pour les bons calorimètres, 4.13kJ/K pour l'eau.
- Il y a combien de moles d'eau dans l'eau ? 55mol/L
- Quel est le thermomètre que tu utilises dans ton calorimètre ? Thermomètre de Platine fonctionnant via l'effet Seebeck.
- Qu'est-ce qui cloche dans le titrage ? Quelles sont les réactions éventuellement parasites ? La courbe de dosage ressemble au dosage d'un acide fort alors que on

dose un acide faible. De plus il y a un risque de saponification car on fait réagir un ester et un alcool.

- C'est quoi la méthode de Gram ?
- Comment a été faite l'estimation des incertitudes sur le volume équivalent dans le titrage ? On avait fait la propagation des incertitude du type quadratique. Ici on a une incertitude propre à la burette : incertitude de verrerie = classe de la verrerie / $\sqrt{3}$. L'incertitude sur la mesure est donc : $\text{incertitude}^2 = \text{incertitude_verrerie}^2 + 2 \cdot (\text{incertitude_lecture} / \sqrt{3})^2$. Un poly devrait arriver sur la ML de sa part sous peu pour être plus au clair...

REMARQUES:

- La leçon en elle même est bonne, sauf le titrage qui est criticable. Les TS voient les titrages en fin d'années, et les acide/base en début d'année. En 1ere, ils n'ont vu que les titrage par étalonnage. Il vaut mieux donc ne pas faire de titrage sur cette leçon. Autre façon de déterminer un pKa : mélange équimolaire d'un acide et d'une base conjuguée, la mesure du pH donne le pKa.
- Attention à l'utilisation des 'doubles demi flèches', (celles indiqués sur le BO...). \rightleftharpoons veut dire réaction qui n'est pas totale mais dont la cinétique est rapide. \rightleftharpoons veut dire simplement que la réaction n'est pas totale.
- Ne pas oublier, pour une leçon niveau lycée, de bien noter les états dans les équations de réactions.
- On peut donner des exemples de couple acide base plus tôt dans la leçon.
- Les valeurs de pKa données dans la leçon sont fausses : $\text{pKa}(\text{HCl}) = -7$ et $\text{pKa}(\text{NH}_2/\text{NH}_3) = 28-30$
- Attention à ne pas confondre diagramme de prédominance (on ne fait que comparer deux concentrations) et diagramme de majorité (on considère un élément comme majoritaire s'il est présent 10 fois plus que l'autre.)
- Pour comparer la force de plusieurs acides, on peut envisager une autre manipulation. On part de plusieurs solutions de plusieurs acides à concentration égales. On les fait réagir avec l'eau. la mesure du pH donne accès à l'avancement final, à comparer avec l'avancement maximal.