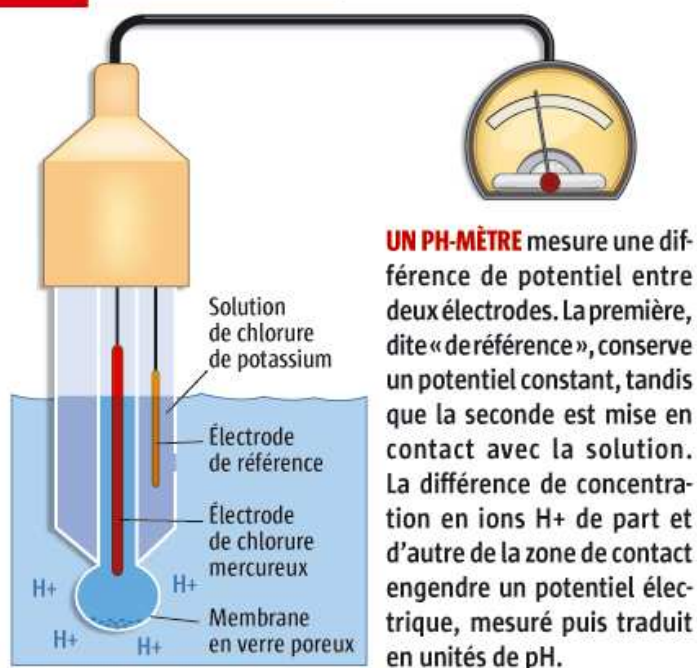


Les acides et les bases

Ils piquent notre langue ou brûlent la peau, débouchent nos évier ou détartrent nos cafetières... Les acides et les bases, espèces chimiques omniprésentes chez les organismes vivants et dans le monde minéral, sont aussi fabriqués par centaines de millions de tonnes par l'industrie.

Fig.2 Le pH-mètre



Depuis quand les acides et les bases sont-ils connus ?

Dans l'Antiquité, le seul acide (du latin acidus, désignant les substances à saveur acide) connu était le vinaigre. Puis les alchimistes arabes et européens ont appris à préparer l'huile de vitriol (l'acide sulfurique), l'eau-forte (l'acide nitrique) et l'eau régale - un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique utilisé pour dissoudre l'or, fabriqué au IX^e siècle par un alchimiste qui découvrit aussi l'acide chlorhydrique seul. Le mot « base », date, quant à lui, du XVII^e siècle, et qualifie la partie antagoniste des acides. Aujourd'hui synonyme de base, le terme « alcalin » provient de l'arabe al-qâly. Il désigne les Salsola, plantes que l'on trouve dans les zones sablées du littoral. Elles étaient utilisées pour extraire de la soude (hydroxyde de sodium) naturelle et fabriquer du savon, mais, jusqu'au XVIII^e siècle, les alcalis désignaient plus généralement la soude, la potasse (hydroxyde de potassium) et l'ammoniaque, trois solutions basiques.

Comment les acides et les bases sont-ils définis ?

En 1884, le chimiste suédois Svante Arrhenius, qui étudiait la dissolution des substances chimiques dans l'eau, proposa la définition suivante. Un acide est un composé qui se dissocie dans l'eau et produit un ion hydrogène, autrement dit un proton. Celui-ci s'associe ensuite à une molécule d'eau pour former l'ion hydronium (H_3O^+). Une base se dissocie, elle aussi, en solution aqueuse, et produit un ion hydroxyde (OH^-). Cette définition a beaucoup apporté à la compréhension des acides et des bases, mais elle ne permet pas d'expliquer l'ensemble de leurs propriétés. Car certaines substances qui ne contiennent pas de groupement hydroxyde se comportent aussi comme des bases, la molécule d'ammoniac par exemple.

C'est la raison pour laquelle l'Anglais Thomas Lowry et le Suédois Joannes Brønsted ont, au début des années 1920, proposé une autre définition : un acide reste un composé capable de céder un proton, tandis qu'une base devient une substance capable de se lier à ce même proton. Lowry et Brønsted donnaient ainsi naissance à la notion de « couple acido-basique », où les réactions chimiques entre un acide et une base consistent essentiellement en un échange de protons. À chaque acide correspond alors une base dite « conjuguée », et inversement, à chaque base correspond un acide conjugué. Par exemple, l'acide conjugué de l'ammoniac est l'ion ammonium, qui correspond à une molécule d'ammoniac ayant fixé un proton.

En 1923, Gilbert Lewis proposa une définition encore plus large. Pour ce chimiste américain, une base est un donneur de « doublet électronique », c'est-à-dire d'une paire d'électrons présents dans la couche la plus superficielle d'un atome. Et un acide est une espèce chimique qui capte cette paire d'électrons. Cette définition permet d'englober les cas où il n'y a pas d'échanges de protons, comme dans la réaction entre l'ammoniac et le trifluorure de bore. Le premier, qui cède un doublet électronique, est dénommé « base de Lewis », tandis que le second, capable de fixer ce doublet, est qualifié d'« acide de Lewis ».

Comment l'acidité d'une solution aqueuse est-elle caractérisée ?

Une échelle de valeur a été établie pour cela. Il s'agit du « potentiel hydrogène », désigné plus simplement par le symbole « pH ». Elle est définie, mathématiquement, comme l'inverse du logarithme décimal de la concentration (exprimée en moles* par litre) d'une solution aqueuse en ions hydronium. La valeur du pH est comprise entre 0 et 14. Plus le pH est faible, plus la solution est acide [fig. 1]. Pour les solutions extrêmement concentrées en bases ou en acides forts (concentrations proches ou supérieures à

une mole par litre), le pH devient, toutefois, difficilement mesurable, et cette grandeur n'a plus vraiment de sens.

Dans l'eau pure, le pH est égal à 7 : il est qualifié de « neutre ». Dans ce cas, en effet, une petite quantité des molécules d'eau se dissocie spontanément pour produire des ions hydronium et des ions hydroxyde en quantité égale, ce qui correspond à une concentration d'un dixième de millionième de mole par litre. Par exemple, lorsque la concentration en ions hydronium vaut dix millionnièmes de mole par litre, le pH est égal à 5. La solution est alors légèrement acide. Si cette concentration vaut un millionième de millionième de mole, le pH s'élève à 12, et la solution est basique.

Quels sont les acides et les bases les plus forts ?

Les acides les plus forts sont ceux qui se dissocient totalement dans une solution aqueuse, et produisent, ainsi, le plus d'ions hydronium. La concentration en ions hydronium est alors égale à celle de l'acide introduit dans la solution. Tel est le cas de l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique. Dans l'eau, celui-ci se dissout en protons et en ions chlorure. Les bases fortes sont, elles aussi, totalement ionisées en solution. Dans l'eau, par exemple, la soude se dissocie en ions sodium et en ions hydroxyde. Parmi les bases fortes, on compte aussi l'hydroxyde de potassium (également appelé potasse) ou l'oxyde de calcium (chaux vive).

En revanche, les bases et les acides qui ne se dissocient que partiellement en solution sont qualifiés de « faibles ». Pour les bases, c'est le cas de l'ammoniac ou de l'ion carbonate (CO_3^{2-}), et pour les acides, de l'acide citrique ou de l'acide acétique. Une seule molécule d'acide acétique sur 575 000 se dissocie ainsi dans l'eau, et ce, quelle que soit la concentration de cet acide dans la solution. Le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée constitue une solution tampon, dont le pH ne varie pratiquement pas lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide ou de base.

Comment mesure-t-on le pH ?

La méthode la plus simple est d'utiliser des « indicateurs colorés » - molécules qui changent de couleur selon l'acidité de la solution, tels la phénolphtaléine ou le bleu de bromothymol. Dans la nature, un ensemble de molécules présentes dans le chou rouge ou le tournesol possèdent cette propriété : elles virent ainsi du rouge, en milieu acide, au violet puis au vert, en milieu basique. Pour utiliser ces indicateurs d'une manière simple, on se sert de « papiers pH » que l'on trempe dans une solution aqueuse. Ils sont imprégnés de plusieurs indicateurs colorés, chacun changeant de couleur dans une zone de pH donnée. Mais cette méthode de mesure reste

approximative, et pour plus de précision, on utilise un pH-mètre. Celui-ci est en fait un voltmètre, qui mesure la différence de potentiel entre deux électrodes. Le potentiel de l'une des électrodes (électrode de référence) est constant et indépendant de la concentration en ions hydronium, tandis que le potentiel de l'autre (appelé électrode de verre) varie linéairement en fonction du pH [fig. 2].

Peut-on parler d'acidité dans d'autres solvants que l'eau ?

Oui, grâce aux définitions de Brønsted et de Lowry, ainsi qu'à celle de Lewis. On distingue alors deux cas. Celui des solvants « protiques », tout d'abord, qui contiennent des atomes d'hydrogène et sont capables de céder ou de capter ces atomes sous forme ionique. Citons l'exemple de l'ammoniac liquide, de l'alcool éthylique, ou encore de l'acide fluorhydrique. Les solvants « aprotiques » ne possèdent pas, quant à eux, d'atomes d'hydrogène échangeables entre les acides et les bases. D'autres espèces chimiques sont néanmoins échangées, comme l'ion superoxyde (dans un solvant composé de dioxyde d'azote) ou l'ion fluorure (dans le cas des solvants fluorés).

Dans les solvants non aqueux, l'échelle de pH ne se situe plus entre zéro et quatorze, mais entre zéro et quatre dans l'acide sulfurique, entre zéro et treize dans l'acide acétique, ou entre zéro et vingt-neuf dans l'ammoniac. Ces intervalles dépendent notamment de la capacité de chaque solvant à se dissocier en espèces ioniques, de même que l'eau se dissocie en ions hydronium et hydroxyde. La force d'un acide ou d'une base varie en fonction du solvant considéré. Ainsi, dans l'ammoniac liquide, l'acide acétique est totalement dissocié (c'est alors un acide fort) alors qu'il ne l'est pas dans l'eau, où il est un acide faible.

Quels acides trouve-t-on dans notre alimentation ?

Le vinaigre contient de 5 % à 8 % d'acide acétique, ainsi que des petites quantités d'acide tartrique et d'acide citrique. Son pH se situe autour de 3. Le citron contient de l'acide citrique, et le pH du jus de citron frais est d'environ 2,5. L'acide lactique, qui tire son nom du lait et des bactéries qui le produisent par fermentation, est aussi présent dans certains fruits, ainsi que dans certaines plantes, mais aussi dans nos muscles à la suite d'un effort intense (il est responsable de nos courbatures douloureuses). Le vin contient plusieurs acides, tartriques et citriques notamment. Les acides jouent d'ailleurs un rôle clé dans la vinification. En effet, lors de la fermentation alcoolique par les levures, qui transforment le sucre du raisin en alcool, de nombreux acides se forment. Certains réagissent ensuite avec les alcools, ou subissent un autre processus de fermentation pour

former des substances qui influent sur le goût du vin. L'acidité du vin constitue ainsi un paramètre de première importance en oenologie : elle doit être bien contrôlée, et les différents traitements appliqués au vin en dépendent étroitement.

Au quotidien, quels produits acides et basiques utilisons-nous ?

Nos placards en regorgent. Pour déboucher nos éviers, par exemple, on utilise des produits qui contiennent essentiellement de la soude, et un peu d'ammoniaque, reconnaissable à son odeur très irritante. Les lessives sont, elles aussi, des substances basiques. Rappelons que le linge a très longtemps été lavé à l'aide de plantes contenant de la soude, ou avec de la cendre contenant de la potasse. Aujourd'hui, nos lessives sont plutôt constituées de phosphates faisant office d'agents basiques.

En revanche, les détartrants de cafetière sont généralement composés d'acide sulfonique. De même, les antirouilles contiennent de l'acide phosphorique : il réagit avec la rouille pour produire du phosphate de fer, formant ainsi une couche protectrice sur le métal. Dans notre boîte à pharmacie, on trouve de l'acide acétylsalicylique, plus communément appelé aspirine. La vitamine C est, quant à elle, de l'acide ascorbique, et certains nettoyants oculaires contiennent de l'acide borique. Enfin, nos batteries de voiture contiennent de l'acide sulfurique.

Sont-ils dangereux ?

Il faut éviter de jouer, même involontairement, au petit chimiste avec tous ces produits. Car les acides concentrés provoquent des brûlures sur la peau et les muqueuses. La soude est, elle aussi, irritante et corrosive pour la peau, les yeux, ainsi que les voies respiratoires et digestives. Elle réagit violemment avec l'eau, risquant ainsi de provoquer des éclaboussures dangereuses. Car la température du mélange augmente jusqu'à atteindre une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau. Mélanger de l'eau de Javel (formée à partir d'une réaction entre le chlore et la soude) avec un acide est également dangereux, car cela provoque un dégagement de chlore gazeux, très toxique.

Quelles sont les principales applications industrielles des acides et des bases ?

Ces espèces sont très utilisées dans l'industrie. L'acide sulfurique en tête, avec ses 191 millions de tonnes produits dans le monde en 2006.

Il est généralement fabriqué par la combustion du soufre dans l'air, pour former du dioxyde de soufre ; puis par oxydation de ce dernier dans l'oxygène, afin d'obtenir du trioxyde de soufre qui réagit avec l'eau pour donner l'acide sulfurique. Ses applications sont vastes : fabrication d'engrais phosphatés et d'acide

fluorhydrique, décapage des métaux, etc. L'acide chlorhydrique est, pour sa part, un sous-produit de nombreux procédés industriels. Les acides phosphorique et nitrique sont essentiellement utilisés pour la fabrication d'engrais, tandis que l'acide fluorhydrique sert à la synthèse de produits fluorés tels que le Téflon.

Concernant les bases, c'est l'ammoniaque qui est le produit phare de l'industrie chimique, avec près de 122 millions de tonnes fabriquées en 2006. On l'obtient en faisant réagir de l'hydrogène et de l'azote à une pression de 250 atmosphères. L'ammoniaque sert ensuite de matière première à la fabrication des engrais. La soude vient en seconde position : elle est produite majoritairement par électrolyse du sel (chlorure de sodium), qui conduit aussi à la production de chlore et d'hydrogène.

Dans notre corps, quels rôles jouent les acides et les bases ?

Les équilibres acido-basiques occupent une place essentielle dans le monde vivant. Le pH de notre sang, par exemple, doit rester dans des limites relativement étroites - entre 7 et 7,8. Le rôle de solution tampon est assuré en grande partie par le dioxyde de carbone qui, dissous dans le sang, est en équilibre avec sa base conjuguée, l'ion bicarbonate. L'addition de petites quantités d'acides ou de bases modifie ainsi très peu le pH sanguin. Certaines parties du corps supportent néanmoins une forte acidité. Il s'agit en premier lieu de l'estomac, puisque le suc gastrique, qui contient de l'acide chlorhydrique, a un pH compris entre 2 et 3. La paroi de l'estomac se protège de cette acidité grâce à une épaisse couche de mucus.

Rappelons aussi que les protéines sont formées d'acides aminés qui, comme leur nom l'indique, contiennent un groupement acide, capable de céder un proton, et un groupement amine, capable de recevoir un proton. La liaison entre le groupement acide d'un acide aminé et le groupement amine d'un autre acide aminé est appelée « liaison peptidique ». Elle lie entre eux les acides aminés pour former de longues chaînes protéiques.

Qu'est-ce qu'une roche acide ou basique ?

Les géologues n'utilisent pas les mêmes définitions de l'acidité que les chimistes. En géologie, en effet, un acide est un accepteur d'ions oxyde (O_2^-), tandis qu'une base est un donneur de ce même ion. Ainsi, la silice (SiO_2) est un acide qui réagit avec les oxydes pour donner des ions silicate (SiO_4^{4-}). Une roche est considérée comme acide si elle contient plus de 65 % de silice. C'est le cas des granites, alors que les basaltes, qui contiennent moins de 30 % de silice, sont basiques. Les roches riches en calcaire, composées majoritairement de carbonate de calcium

et de carbonate de magnésium sont, elles aussi, basiques. On identifie d'ailleurs les roches calcaires en les faisant réagir avec des acides. En versant du vinaigre, qui fournit des ions hydronium, sur de la craie (CaCO_3), on observe ainsi un phénomène d'effervescence, où le calcaire se décompose en ion calcium (Ca^{2+}), en eau et en dioxyde de carbone (CO_2).

D'où viennent les pluies acides ?

Dans les années 1960 et 1970, des milliers de poissons sont morts dans des lacs d'Europe et d'Amérique du Nord. Puis une dizaine d'années plus tard, des forêts entières de conifères ont dépéri. En cause : les pluies acides, dues à la pollution de l'air. La pluie est certes naturellement acide, car elle contient du dioxyde de carbone - un acide faible. Une fois dissous dans l'eau, il s'associe à une molécule d'eau pour former l'acide carbonique (H_2CO_3). En perdant un ou deux protons, celui-ci est alors en équilibre avec deux autres espèces ioniques, le bicarbonate et le carbonate. Ainsi, en règle générale, le pH de la pluie est d'environ 5,7. Mais, à cause de la présence d'acides libérés dans l'air par les activités industrielles, notamment les acides nitrique et sulfurique, le pH de certaines pluies dans les pays scandinaves (les plus touchés) est parfois descendu jusqu'à 2,6. Cela correspond à une multiplication par plus de mille de la quantité d'ions hydronium présents dans les eaux de pluie ! Grâce aux normes de plus en plus strictes sur les rejets industriels, les pluies sont, aujourd'hui, moins acides. Mais un autre problème est apparu : l'acidification des océans par l'augmentation des quantités de dioxyde de carbone. Cela pourrait avoir, notamment, des répercussions sur les organismes marins dont la coquille est composée de calcaire (carbonate de calcium).

Cécile Michaut