

Réaction chimique par échange de proton

Qu'est-ce qu'une réaction chimique par échange de proton ?

1) Comment définir le pH ?

1) Définition du pH

Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ (aq). La valeur de la concentration molaire $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peut varier entre quelques mol/L et 10^{-14} mol/L. Le pH est un grandeur qui caractérise cette concentration en ions oxonium.

Pour une solution aqueuse diluée, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,05$ mol/L, le pH est défini par :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Avec pH sans unité et $[\text{H}_3\text{O}^+]$: la concentration molaire en ions oxonium en mol/L

Et donc inversement,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Quand le pH augmente d'une unité, la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est divisée par 10. Donc **plus le pH augmente et plus la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue, et plus le pH diminue et plus la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente.**

2) Mesure du pH

→ T.P. : Mesures de pH de solutions aqueuses

Le pH d'une solution aqueuse est mesuré avec un pH-mètre.

Pour indiquer une valeur fiable du pH d'une solution, le pH-mètre doit être préalablement étalonné avec des solutions étalons de pH connu. Toute concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ déduite d'une mesure de pH doit être exprimée avec au plus 2 chiffres significatifs. Car l'incertitude sur la mesure d'un pH est de l'ordre de 0,05 unité, ce qui correspond à une incertitude relative de l'ordre de 10%.

2) Qu'est-ce qu'un équilibre chimique ?

Un système chimique peut évoluer dans les deux sens de l'équation. L'état final est un **état d'équilibre** entre les différentes espèces chimiques. C'est-à-dire que lors d'une réaction chimique conduisant à un équilibre, les réactifs et les produits coexistent : $x_f < x_{\max}$. Pour traduire cet équilibre, l'équation de la réaction se note avec une double flèche \leftrightarrow qui traduit le fait que deux réactions, inverses l'une de l'autre, peuvent se produire simultanément dans le système.

Remarque : par ajout de réactif ou de produit, il est possible de modifier un état d'équilibre. Le système évolue alors dans le sens correspondant à la consommation de l'espèce ajoutée.

3) Que sont un acide et une base dans la théorie de Brønsted ?

1) Acide et base au sens de Brönsted

Selon la théorie de J. Brönsted (1879-1947) :

Un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton (ou ion hydrogène) H^+ .

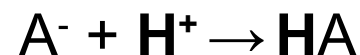


L'espèce formée est une base. En notant **HA** l'acide et A^- sa base conjuguée, le transfert de proton peut s'écrire formellement :



Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton (ou ion hydrogène) H^+ .

L'espèce formée est un acide. Le transfert de proton peut s'écrire formellement :



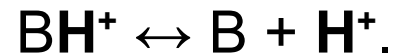
2) Couple acide/base

Un couple acide/base noté HA/A⁻, est défini par la demi-équation acido-basique :



L'acide HA et la base A⁻ sont dits conjugués l'un à l'autre.

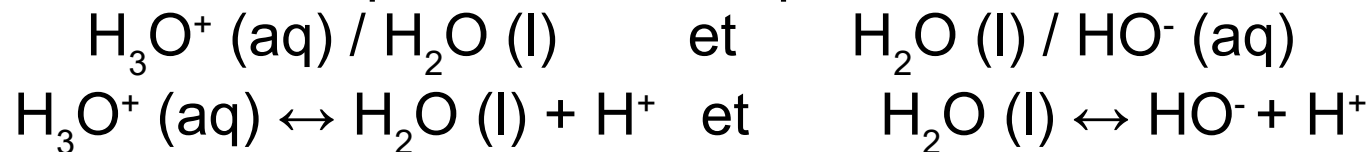
Il existe aussi des couples écrit sous la forme BH⁺/B dont la demi-équation acido-basique est :



C'est le cas du couple NH₄⁺ (aq) / NH₃ (aq)

3) Les couples de l'eau

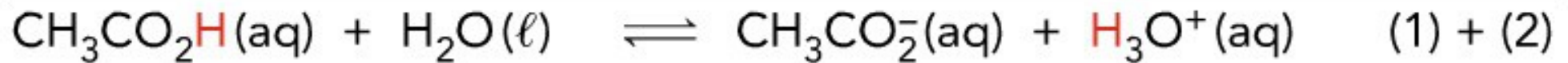
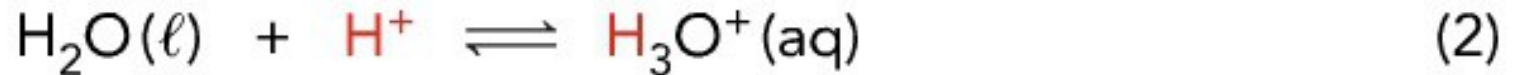
L'eau appartient à 2 couples acido-basiques :



L'eau est la base du couple H₃O⁺ (aq) / H₂O (l) et l'acide du couple H₂O (l) / HO⁻ (aq). On dit que l'eau est ampholyte.

4) Réaction acido-basique et transfert de proton

La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau met en jeu les deux couples $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ selon :



La **double flèche** \rightleftharpoons signifie que la réaction peut se produire dans les **deux sens**. Un **transfert de protons** a lieu entre les deux couples acide/base.

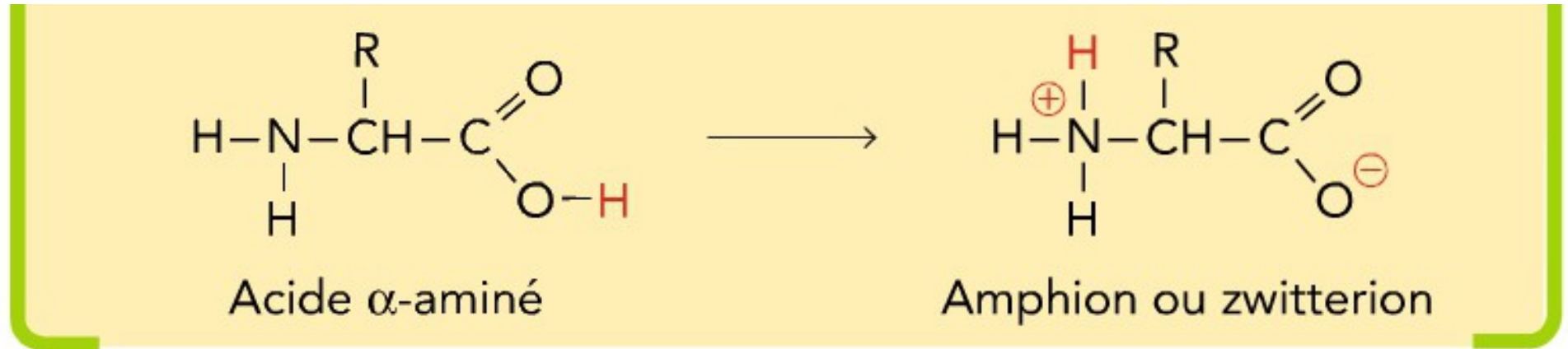
5) Acide faible et base faible

Un acide HA est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale, si $x_f < x_{\text{max}}$. Les acides carboxyliques sont des acides faibles dans l'eau.

Une base A^- est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale, si $x_f < x_{\text{max}}$. Les ions carboxylate et les amines sont des bases faibles dans l'eau.

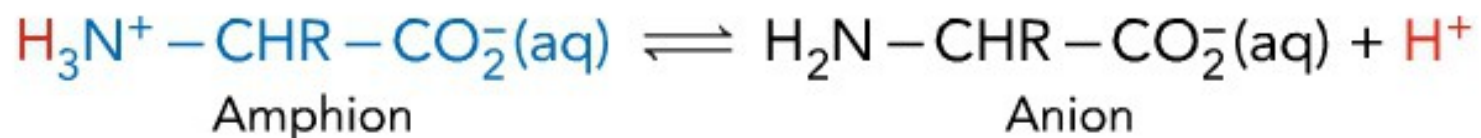
Il existe aussi des réactions acido-basique intramoléculaire

Un **amphion** (ou zwitterion) résulte du transfert interne d'un proton H^+ du groupe carboxyle vers le groupe amine d'un acide α -aminé.

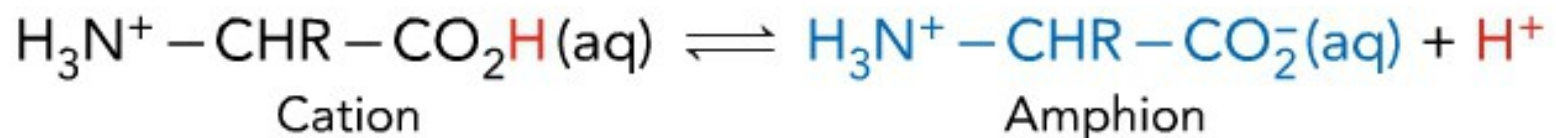


L'amphion est un ampholyte, comme l'eau. En solution aqueuse, l'amphion peut être considéré comme :

- l'acide du couple amphion/anion, capable de céder un proton :



- la base du couple cation/amphion, capable de capter un proton :



4) Qu'est-ce qu'une constante d'acidité ?

1) Produit ionique de l'eau, K_e

L'eau est un ampholyte : il existe donc une réaction entre l'acide H_2O et la base H_2O appartenant aux 2 couples de l'eau :



C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau

L'autoprotolyse de l'eau est très limitée dans le sens direct \rightarrow de l'équation de réaction.

L'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Donc toute solution aqueuse contient des ions H_3O^+ et HO^- dont les concentrations sont reliées par le produit ionique de l'eau : K_e

Le produit ionique de l'eau est défini par

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}$$

Avec les concentrations en mol/L et K_e sans unité

K_e dépend de la température, pour toute solution aqueuses, à 25°C $K_e = 1,0 * 10^{-14,0}$.

On définit aussi le pK_e : $pK_e = -\log K_e$ ou $K_e = 10^{-pK_e}$

2) Solutions neutre, acide et basique

Solution neutre : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH = \frac{1}{2}pK_e$. À 25 °C, $pH = 7,0$.

Solution acide : $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH < \frac{1}{2}pK_e$. À 25 °C, $pH < 7,0$.

Solution basique : $[H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}}$, $pH > \frac{1}{2}pK_e$. À 25 °C, $pH > 7,0$.

→ T.P. : Détermination d'une constante d'acidité K_a

3) Constante d'acidité K_A et pK_a

Soit un couple $HA(aq)/A^-(aq)$, dont l'acide réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :

$$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La constante d'acidité K_A du couple $HA(aq)/A^-(aq)$ est la **valeur**

numérique du quotient* :

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

Par définition : $pK_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-pK_A}$

4) Échelle des pK_a dans l'eau

Le pK_a 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 et donc le pK_a du couple auquel il appartient est petit,

- une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton et donc le pK_a du couple auquel elle appartient est grand.

Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_a sont celles des pK_a des couples de l'eau. En solution aqueuse l'acide le plus fort est l'ion H_3O^+ et la base la plus forte est l'ion OH^- .

5) Domaines de prédominance

Pour tout couple HA / A^- , on peut écrire :

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = -\log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} - \log [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

Or $pH = -\log [H_3O^+]$, donc $pK_A = -\log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} + pH$ et finalement :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}; \text{ plus généralement : } pH = pK_A + \log \frac{[\text{base}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}}}$$

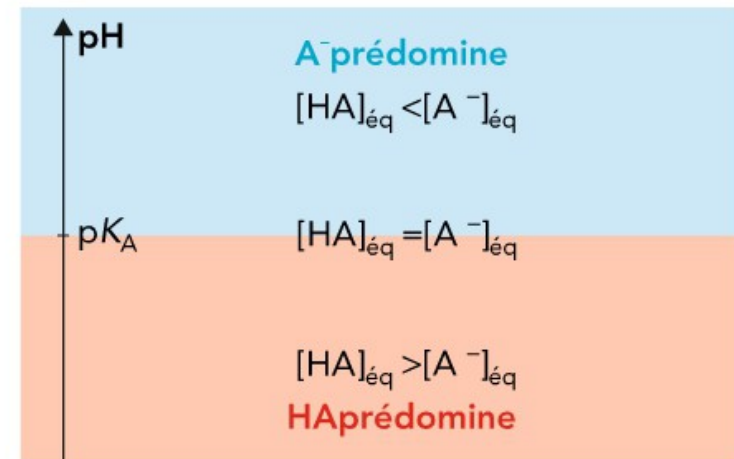
L'expression précédente montre que :

Si $pH = pK_A$, alors $[HA]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}}$: aucune espèce ne prédomine.

Si $pH < pK_A$, alors $[HA]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$: HA prédomine sur A^- .

Si $pH > pK_A$, alors $[HA]_{\text{éq}} < [A^-]_{\text{éq}}$: A^- prédomine sur HA.

Le diagramme de prédominance (**doc. 13**) illustre les résultats précédents pour un couple HA/A^- caractérisé par son pK_A .



Doc. 13 Diagramme de prédominance d'un couple acide/base HA/A^- .

6) Contrôle du pH ; solution tampon

Une solution tampon est une solution dont la composition est telle que le pH varie peu par ajout de petites quantités d'acide ou de base ou par dilution.

Les solutions étalon utilisées pour étalonner les pH-mètres sont souvent des solutions tampons.

5) Que sont un acide fort et une base forte dans l'eau ?

1) Acide fort et base forte

Un acide HA est **fort** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est **totale**. L'équation de cette réaction s'écrit alors avec une simple flèche :



Le pH d'une solution diluée d'acide fort, de concentration C en soluté apporté est **pH = -log C**

Ex : le chlorure d'hydrogène

Une base A^- est **forte** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est **totale**.
L'équation de cette réaction s'écrit alors avec une simple flèche :



Une solution d'hydroxyde de sodium est obtenue par dissolution totale du solide NaOH (s) dans l'eau : $NaOH (s) \rightarrow Na^+ (aq) + HO^- (aq)$

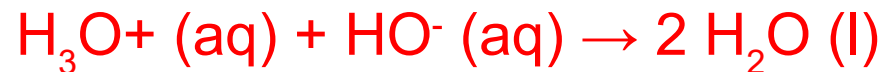
Donc **une solution d'hydroxyde de sodium est une base forte**.

Le pH d'une solution diluée de base forte, de concentration en soluté apporté C est : **$pH = pK_e + \log C$** . A 25°C : **$pH = 14 + \log C$**

2) Réaction entre un acide fort et une base forte

→ T.P. : Réaction entre un acide fort et une base forte

L'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte est :



C'est la réaction inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Cette dernière est très limitée dans le sens direct, la réaction entre un acide fort et une base forte est très avancée dans le sens direct : elle est donc considérée comme totale et peut s'écrire avec une flèche →.

La réaction entre un acide fort et une base forte libère de l'énergie thermique et s'accompagne donc d'une élévation de température. L'énergie thermique libérée par la réaction est d'autant plus grande que les quantités de matière mises en jeu sont importantes.

