



Chapitre 04 : Comment les réactions par échange de proton participent-elles à la transformation de la matière ?

I. Quelles sont les réactions qui échangent des protons ?

1. Exemples de réactions.

Précipité (formation d'un solide à partir de solution ioniques) : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Dissolution : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

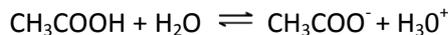
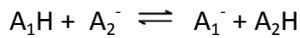
Réaction rédox (échange d'électrons) : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Réaction acido-basique (échange de H^+) : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$

Réaction acido-basique (échange de H^+) : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2. Réaction acido-basique.

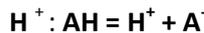
Une réaction acido-basique correspond à un transfert de protons entre l'acide A_1H d'un couple sur la base A_2^- d'un autre couple :



3. Les acides et les bases.

- 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.

Un acide selon la théorie de Brønsted est une espèce chimique capable de céder au moins un proton :



Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un proton : $\text{A}^- + \text{H}^+ = \text{AH}$

L'espèce chimique A^- donne l'acide AH en captant un proton H^+ .

On dit que A^- est la base conjuguée de l'acide AH et ils forment un couple acide / base : AH/A^-

On écrit une demi-équation acido-basique : $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

Une espèce peut-elle être à la fois acide et base ?

Cas de l'eau :

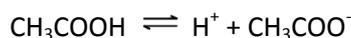
$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ dans ce couple l'eau est une base $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}^+$

$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-(\text{aq})$ dans ce couple l'eau est un acide $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$

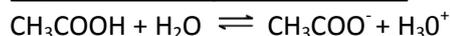
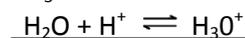
L'eau peut être un acide ou une base. On dit que l'eau est un **ampholyte** ou une **espèce amphotère**.

Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

Couple 1 : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$:



Couple 2 : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$:



II. Le pH et sa mesure.

1. Définition du pH.

Les propriétés acides et basiques des solutions aqueuses dépendent de la concentration en ions oxonium H_3O^+ .

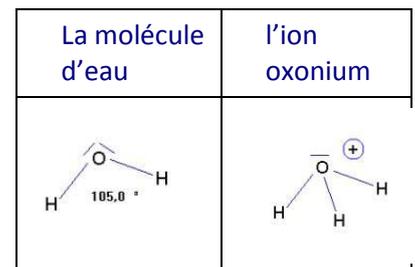
On admet, pour les solutions diluées ($c < 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$), la relation suivante :

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

ce qui équivaut à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$

log représente la fonction logarithme décimal.

Rappel math : $\log 1 = 0$, $\log 10 = 1$, $\log 10^n = n$.





2. Le produit ionique de l'eau.

L'équation de la réaction de l'acide eau sur l'eau est : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

La réaction inverse existe aussi, on est donc en présence d'un équilibre, d'où la double flèche.

Cet équilibre est appelée autoprotolyse de l'eau. Elle est caractérisée par une constante d'équilibre :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

comme la concentration en eau est constante quel que soit la solution on a défini une constante $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25 °C

La constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau est appelée produit ionique de l'eau.

Dans toutes les solutions aqueuses, le produit ionique de l'eau vaut :

$$K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{à 25 °C, } K_e = 10^{-14}$$

et $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C

On définit un $\text{p}K_e = -\log K_e$ et $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

3. Mesure du pH.

- *Mesurer le pH d'une solution aqueuse.*

Le **pHmètre** est constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique. La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence (les deux électrodes peuvent être combinées ou séparées). La tension **U** qui apparaît aux bornes de la sonde lorsqu'elle est plongée dans une solution aqueuse est une fonction affine du **pH**.

Les grandeurs a et b sont des coefficients positifs qui dépendent de la température de la solution et de l'état des électrodes. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant toute mesure à l'aide de deux solutions étalons de **pH** connu.

Mesure du pH : pour effectuer la mesure du **pH** d'une solution aqueuse, la sonde doit être rincée à l'eau distillée, essuyée puis plongée dans la solution étudiée. Après agitation et stabilisation de la mesure, la valeur du **pH** est relevée.

Précision des mesures.

Dans les conditions habituelles, au lycée, on peut mesurer un **pH**, au mieux, à 0,05 unité près (le plus souvent à 0,1 unité près).

Une mesure de **pH** effectuée à 0,05 unité près conduit à une valeur de la concentration en ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ connue à 11,5 % près. Une simple mesure de **pH** ne peut donner une concentration avec précision.

Il faut limiter le nombre de chiffres significatifs pour représenter une concentration déduite de la valeur du **pH**.

Toute concentration déduite de la valeur du pH sera exprimée avec 2 chiffres significatifs au maximum.

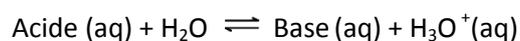
Application 1 : $\text{pH} = 3,9$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$.

III. Comment déterminer l'espèce prédominante en solution ?

1. La constante d'acidité.

- *Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pKa du couple.*
- *Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.*

La **constante d'acidité** d'un couple acide / base est la constante d'équilibre de l'équation associée à la réaction qui se produit lorsqu'on **ajoute l'acide à de l'eau**.



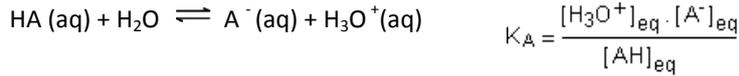
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Base}]_{\text{eq}}}{[\text{Acide}]_{\text{eq}}}$$

Dans l'écriture de K_A n'interviennent que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant eau ou les solides n'interviennent pas)

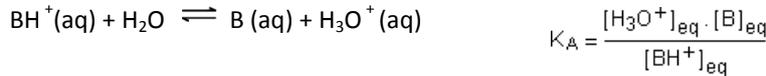


Remarque : 2 cas possibles

☞ Le monoacide est une molécule, alors l'équation de la réaction s'écrit :



☞ Le monoacide est un ion BH^+ (par exemple l'ion ammonium NH_4^+) :



pKa à 25 °C		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

2. Echelle des pka dans l'eau.

On classe les couples acide/base en fonction de leur valeur de pKa.

Le pKa est défini tel que : $\text{pK}_A = -\log K_A$

3. Le cas de l'eau.

L'équation de la réaction de l'acide eau sur l'eau est : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

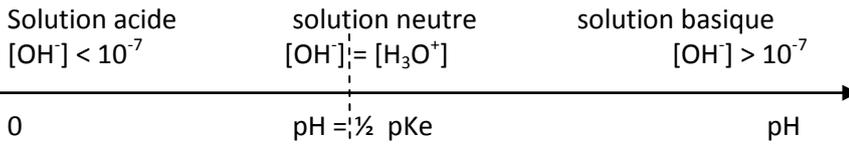
A partir de la définition du produit ionique de l'eau, définir une relation entre pH et pKe.

$$K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{en prenant le logarithme : } \log K_e = \log ([\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = \log [\text{OH}^-] + \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$-\text{pK}_e = \log [\text{OH}^-] - \text{pH} \quad \text{donc } \mathbf{\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{OH}^-]}$$

Réalisons une échelle de pH :

Si $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ alors $\log [\text{OH}^-] > -7$ et $14 + \log [\text{OH}^-] > 7$ donc $\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{OH}^-] > 7$



4. Diagramme de prédominance.

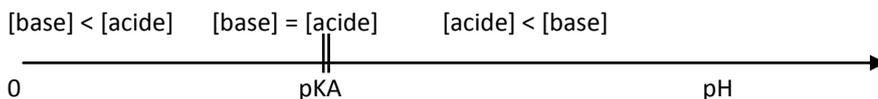
Lions le pH au pKa à partir de la définition de la constante d'acidité, on trouve la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

- Si $[\text{base}] = [\text{acide}]$ alors $\text{pH} = \text{pK}_A$
- Si $[\text{base}] > [\text{acide}]$ alors $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} > 0$ et $\text{pH} > \text{pK}_A$
- Si $[\text{base}] < [\text{acide}]$ alors $\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < 0$ et $\text{pH} < \text{pK}_A$

Si $\text{pH} > \text{pK}_A$ alors on est dans le domaine de prédominance de la base.

Si $\text{pH} < \text{pK}_A$ alors on est dans le domaine de prédominance de l'acide.



Pour qu'une espèce soit majoritaire, on considère qu'il faut que sa concentration soit 10 fois supérieur à l'autre.

Au niveau du pH, cela fait une différence de +/- 1.

Donc pour $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$, c'est la forme acide qui est majoritaire.

Cas des acides α aminés.

Les acides α -aminés possèdent un groupement $-\text{COOH}$ (formes acido-basique $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$) et un groupement NH_2 (formes acido-basique $\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2$).

Les molécules d'acides α -aminés possède donc deux pKa.

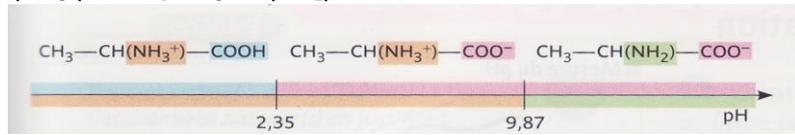


Exemple de l'alanine : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$: $\text{pKa}_1 = 2,35$ et $\text{pKa}_2 = 9,87$.

La première acidité correspond à la perte du proton du groupement -COOH :

pKa_1 pour : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$

pKa_2 pour : $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^- / \text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-$



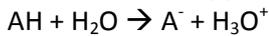
Hatier TS

IV. Comportement des acides et des bases en solution.

- Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.
- Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.

1. Acide fort ou base forte dans l'eau.

Certains acides appelés acides forts réagissent totalement avec l'eau :



L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau (exemple du chlorure d'hydrogène).

Comment déterminer le pH d'une solution d'acide fort ?

Une solution de 0,500 L contient 0,025 moles de chlorure d'hydrogène.

D'après la réaction, $n(\text{AH}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,025 \text{ mol}$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = n / V = 0,025 / 0,500 = 0,05 \text{ mol/L}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,05) = 1,3$

Certaines bases appelées bases fortes réagissent totalement avec l'eau :



La base n'existe donc pas dans l'eau (ion méthylate CH_3O^-).

Comment déterminer le pH d'une solution de base forte ?

Une solution de 0,500 L contient 0,025 moles de base forte à 25 °C.

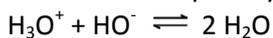
D'après la réaction, $n(\text{A}^-) = n(\text{HO}^-) = 0,025 \text{ mol}$ donc $[\text{HO}^-] = n / V = 0,025 / 0,500 = 0,05 \text{ mol/L}$

Pour trouver $[\text{H}_3\text{O}^+]$, utilisons le produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,05 = 2 \cdot 10^{-13}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2 \cdot 10^{-13}) = 12,7$

2. Réaction entre un acide fort et une base forte.

La réaction entre un acide fort et une base forte est une réaction quasi-totale, la réaction inverse étant la réaction d'autoprotolyse de l'eau. La réaction libère de l'énergie, elle donc dite exothermique.



3. La réaction est-elle toujours totale ?

Au niveau du tableau d'avancement, cela revient à se poser la question : l'avancement final peut-il être différent de l'avancement maximal ?

La mesure du pH d'une solution préparée par réaction de l'acide éthanoïque et de l'eau montre que $X_{\text{max}} > x_f$
La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale.

Une transformation chimique n'est pas toujours totale.

Dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer et l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

On modélise la transformation par une équation chimique avec un signe \rightleftharpoons à la place de la flèche.

Les acides qui réagissent partiellement avec l'eau sont des acides faibles (leurs bases conjuguées sont des bases faibles).

4. Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.

- Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout de petites quantités d'acides, de bases ou d'eau.

Cette contient à la fois la forme acide et la forme basique d'un couple acido-basique.