



Chapitre 05 : Comment les réactions par échange de protons 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 : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

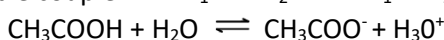
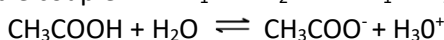
Réaction rédox (échange d'électrons) : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

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.

Selon la théorie de Brønsted :

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

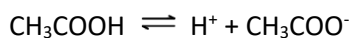
$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ dans ce couple l'eau est une base $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}^+$

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

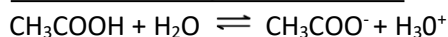
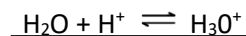
L'eau peut être un acide ou une base. On dit que l'eau est un **ampholyte ou une espèce amphotère**.

Exemple : Réaction entre l'acide éthanöïque 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 :

Formule :

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

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



log représente la fonction logarithme décimal.

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

2. 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 $[H_3O^+]$ 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 : pH = 3,9 ; $[H_3O^+] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

3. pH et acide fort.

	c_a (mol/L)	$[H_3O^+]$ (mol/L)	pH		c_a (mol/L)	$[H_3O^+]$ (mol/L)	pH
<u>HCl</u>	1.10^{-1}	1.10^{-1}	1,0	<u>H₂CCOOH</u>	1.10^{-1}	$1,26.10^{-3}$	2,9
	1.10^{-2}	1.10^{-2}	2,0		1.10^{-2}	$3,98.10^{-4}$	3,4
	1.10^{-3}	1.10^{-3}	3,0		1.10^{-3}	$1,26.10^{-4}$	3,9

On constate que pour l'acide chlorhydrique, $pH = -\log C_a$ alors que pour l'acide éthanóïque, $pH \neq -\log C_a$

A retenir :

Solution d'acide fort (AH) de concentration molaire C_a

$$pH = -\log C_a$$

Solution d'acide faible de concentration molaire C_1

$$pH \neq -\log C_1$$

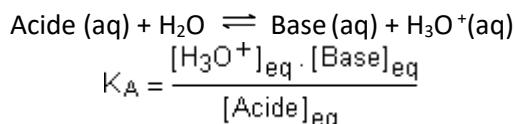


III. Comment déterminer l'espèce prédominante en solution?

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.

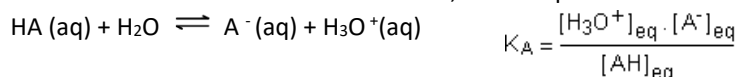
La **constante d'acidité** d'un couple acide / base est la constante d'équilibre de l'équation associée à la réaction qui se produit lorsqu'on **ajoute l'acide à de l'eau**.



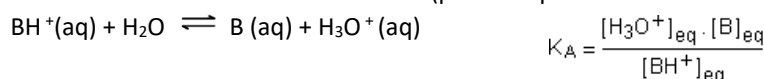
Dans l'écriture de K_A n'interviennent que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant eau ou les solides n'interviennent pas)

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 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 :

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

comme la concentration en eau est constante quel que soit la solution on a définit 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 :

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



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

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

4. Solution acide et solution basique.

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

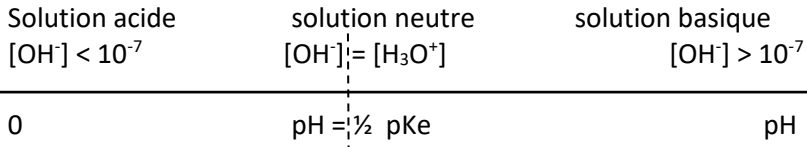
A partir de la définition du produit ionique de l'eau, définir une relation entre pH et pKe.



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

Réalisons une échelle de pH :

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



5. Diagramme de prédominance.

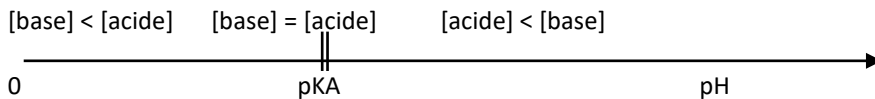
Lions le pH au $\text{p}K_a$ à partir de la définition de la constante d'acidité, on trouve la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

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

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

Si $\text{pH} < \text{p}K_a$ 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 supérieure à l'autre. Au niveau du pH, cela fait une différence de +/- 1.

Donc pour $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, 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 $\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2$).

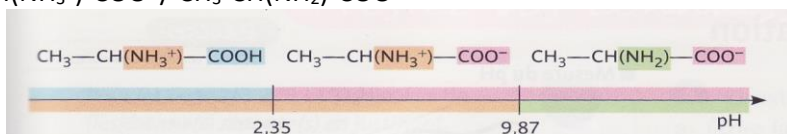
Les molécules d'acides α -aminés possède donc deux $\text{p}K_a$.

Exemple de l'alanine : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$: $\text{p}K_{a1} = 2,35$ et $\text{p}K_{a2} = 9,87$.

La première acidité correspond à la perte du proton du groupement $-\text{COOH}$:

$\text{p}K_a 1$ pour : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COOH} / \text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$

$\text{p}K_a 2$ pour : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^- / \text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$



Hatier TS

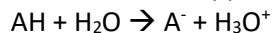


IV. Comportement des acides et des bases en solution.

- 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).

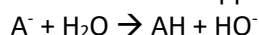
Comment déterminer le pH d'une solution d'acide fort ?

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.

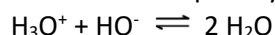
D'après la réaction, $n(\text{A}^-) = n(\text{HO}^-) = 0,025 \text{ mol}$ donc $[\text{HO}^-] = n / V = 0,025 / 0,500 = 0,05 \text{ mol/L}$

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. 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.

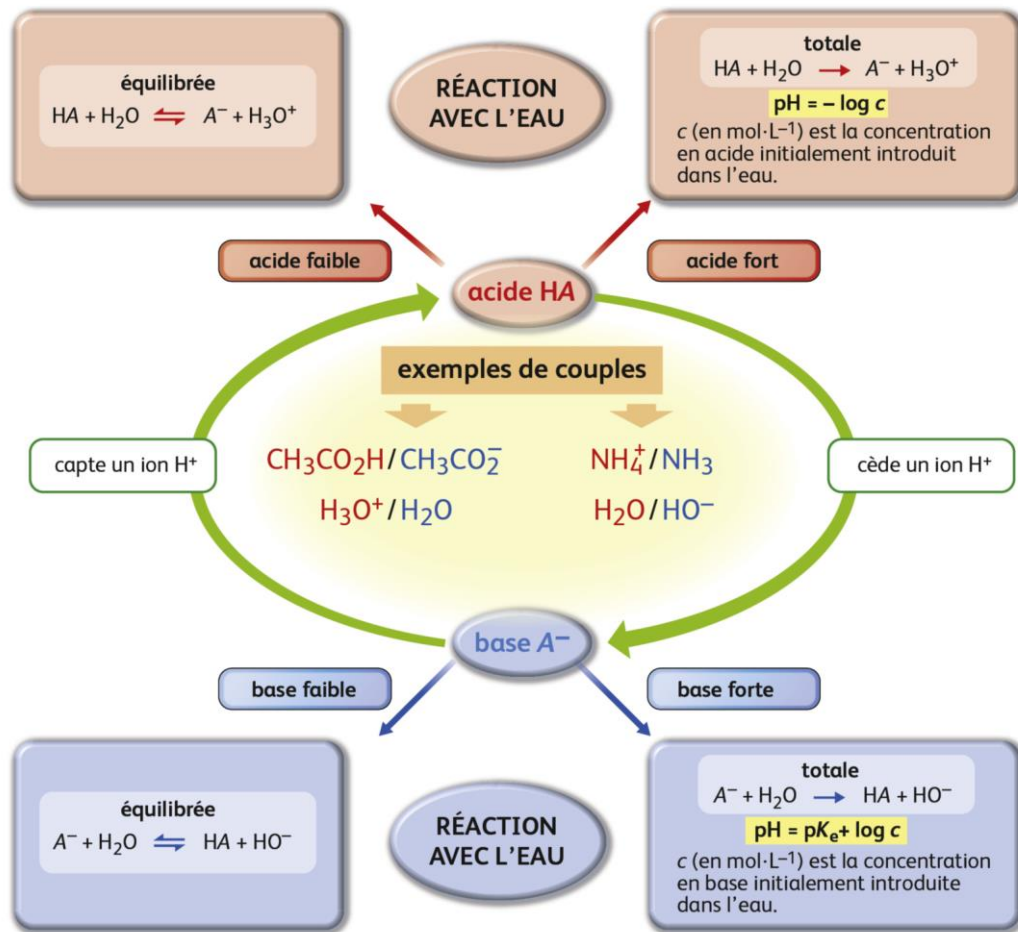
Lorsque l'on est en présence d'un mélange équimolaire $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$, la relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ devient $\text{pH} = \text{pK}_a$.

La solution tampon a donc un pH égal au pKa du couple acide base mis en jeu.

En chimie des solutions, elles sont notamment utilisées pour étalonner le pH-mètre.

Les milieux biologiques (sang, liquide cellulaire, salive) sont des milieux tamponnés.

Acides et bases



- La réaction entre un acide fort et une base forte est **exothermique**.