

Partie Comprendre : Lois et modèles

CHAP 13-COURS Réactions chimiques par échange de protons

Objectifs : Qu'est ce qu'une réaction chimique par échange de protons ?

Notions et contenus	Compétences exigibles
Le pH : définition, mesure.	Mesurer le pH d'une solution aqueuse.
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).	Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted. Utiliser les symbolismes \rightarrow , \leftarrow et 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. Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.
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.	Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.
Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.	Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.
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.

1. pH d'une solution aqueuse

1.1 Définition du pH

Le pH (p..... H.....) d'une solution est une grandeur sans dimension (càd !) :

$$\text{pH} = \dots\dots\dots$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représente la concentration molaire en ions..... H_3O^+ exprimée en

Cette définition est valable pour $[\text{H}_3\text{O}^+] < \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}$.

Cette relation s'écrit aussi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \dots\dots\dots$$

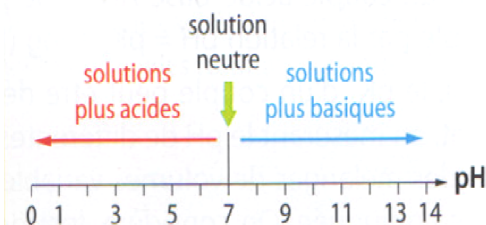
Exemple : Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \dots\dots\dots$

Si $\text{pH} = 3$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = \dots\dots\dots$

Le pH lorsque la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente.

Le pH lorsque la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue.

A 25°C, le pH des solutions aqueuses est compris entre et



Rq : le pH diminue d'une unité est multipliée par et inversement.

lorsque la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$

1.2 Mesure du pH

- Le papier pH permet d'évaluer le pH d'une solution aqueuse. L'incertitude sur la mesure est d'une $\frac{1}{2}$ unité.
- Le pH-mètre donne une mesure plus précise. L'incertitude sur la mesure est de 0,05 unité.

Compte tenu de cette incertitude :

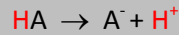
Toute concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ déduite d'une mesure de pH par la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ devra être exprimée **au plus avec chiffres significatifs.**

Exemple : $\text{pH} = 2,18 \pm 0,05$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots) \cdot 10^{\dots\dots\dots} \text{ mol.L}^{-1}$.

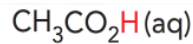
2. Couples acide/base dans la théorie de Brönsted

2.1 acide et base au sens de Brönsted

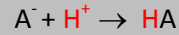
Un **acide** est une espèce chimique capable de au moins un H^+ (ou ion hydrogène).



Exemple :



Une **base** est une espèce chimique capable de au moins un **proton H^+** .

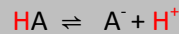


Exemple :



2.2 couple acide/base

Un couple acide/base est constitué d'un acide HA et d'une base A^- liés par la-équation acido-basique :



L'**acide HA** et la **base A^-** sont ditset forment le couple

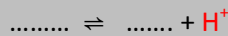
Le signe \rightleftharpoons signifie que la réaction peut se faire dans les 2 sens, \rightarrow ou \leftarrow .

Exemple : L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate forment le couple acide/base conjugués $CH_3CO_2H_{(aq)} / CH_3CO_2^-_{(aq)}$

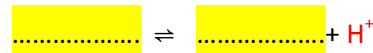
défini par la demi-équation acido-basique:



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



Exemple : $NH_4^+_{(aq)} / NH_3(aq)$:



2.3 les couples de l'eau

L'eau appartient à 2 couples acido-basiques.

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

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

On dit que l'eau est une espèce **ou amphotère**.

3. réactions acido-basique

3.1 réaction par transfert de proton

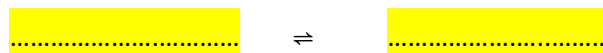
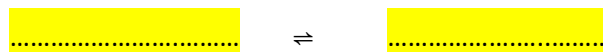
Une réaction acido-basique résulte d'un **transfert de proton** entre l'**acide HA** d'un couple acide/base/..... et la **base B** d'un autre couple/..... pour former les espèces conjuguées.

L'ion H^+ par l'acide HA est par la base B de l'autre couple.

Les 2 demi-équations acido-basiques se combinent pour donner l'équation de la réaction acido-basique :



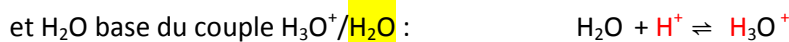
Exemple :



3.2 autoprotolyse de l'eau

a) produit ionique de l'eau

L'eau étant un ampholyte, il existe une réaction entre,



La réaction qui se produit d'équation : \rightleftharpoons + est appelée de l'eau.

Cette réaction a lieu dans toutes les solutions aqueuses. En conséquence, toute solution aqueuse contient des ions et

Le produit des concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$ exprimées en mol.L^{-1} est une constante notée et appelée de l'eau. Ke vaut à 25°C.

L'autoprotolyse de l'eau est très limitée dans le sens \rightarrow (sur 10 millions de molécules d'eau, seule se dissocie)

On définit également le $\text{pKe} = \dots\dots\dots$ soit $\text{Ke} = \dots\dots\dots$; à 25°C, $\text{pKe} = \dots\dots\dots$

b) Solution neutre, acide, basique

- Pour une solution neutre $[\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots [\text{HO}^-]$;

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Leftrightarrow \dots\dots = 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = \dots\dots \text{mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} = \dots\dots$$

- Pour une solution acide $[\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots [\text{HO}^-]$;

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \dots\dots 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} \dots\dots 7$$

- Pour une solution basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots [\text{HO}^-]$;

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \dots\dots 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} \dots\dots 7$$

3.3 force des acides et des bases ; notion d'équilibre chimique

a) Réaction d'un acide avec l'eau

Lorsque l'on introduit un acide HA dans l'eau, il réagit avec H_2O

- L'acide est dit si la réaction de l'acide avec l'eau est **partielle ou limitée**.



A la fin de la réaction on obtient un **état**

L'état d'équilibre traduit l'**existence de deux réactions** se produisant simultanément.

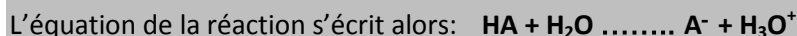
Dans l'état d'équilibre, les des différentes espèces n'évoluent plus. Toutes les espèces, en particulier l'acide HA et sa base conjuguée A^- .

Exemple de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



Les **acides** sont des acides faibles dans l'eau.

- L'acide est dit **fort** si la réaction de l'acide avec l'eau est



L'acide HA n'existe donc pas dans l'eau ; il est sous la forme A^- et H_3O^+ .

Exemple : le chlorure d'hydrogène est un acide fort ;

b) Réaction d'une base avec l'eau

Lorsque l'on introduit une base B dans l'eau, elle réagit avec H_2O

- La base est dite **faible** si la réaction de la base avec l'eau est **partielle ou**



A la fin de la réaction on obtient un **état**

dans lequel toutes les espèces coexistent, en particulier la base B et son acide conjugué BH^+ .

Exemple 1 de la réaction entre l'éthylamine et l'eau :



Equation de la réaction:

Exemple 2 de la réaction entre l'ion éthanoate et l'eau :



Equation de la réaction:

Les ions et les sont des bases faibles dans l'eau.

- La base est dite **forte** si la réaction de la base avec l'eau est

L'équation de la réaction s'écrit alors: **B + H₂O BH⁺ + HO⁻**

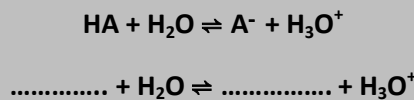
La base B n'existe donc pas dans l'eau ; elle est sous la forme BH⁺ et HO⁻.

Exemple : La soude est une base forte ;

4. Constante d'acidité d'un couple acide/base

4.1 Constante d'acidité Ka

Soit un couple HA/A⁻ dont l'acide réagit avec l'eau et conduit à un état d'équilibre :



La constante d'acidité Ka du couple HA/A⁻ est la **valeur numérique du quotient** :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad K_a = \frac{[.....]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[.....]_{eq}}$$

où [...]eq désigne les **concentrations** des différentes espèces à l'..... en mol.L⁻¹

Remarque : La constante d'acidité **Ka n'a pas d'.....** !

Par définition : **pKa =** ; **Ka =**

Exemple : constante d'acidité du couple CH₃CO₂H_(aq) / CH₃CO₂⁻_(aq)

Ka = = 1,7.10⁻⁵ soit pKa =

Les concentrations à l'équilibre des différentes espèces sont par la constante d'équilibre.

Ka est une grandeur **caractéristique de chaque couple acide/base** qui ne dépend que de la et est de l'état initial du système étudié.

4.2 Echelle des pKa

En solution aqueuse, les valeurs des pKa sont comprises entre 0 et 14.

pKa = 0 pour le couple H₃O⁺ / H₂O ; Ka =

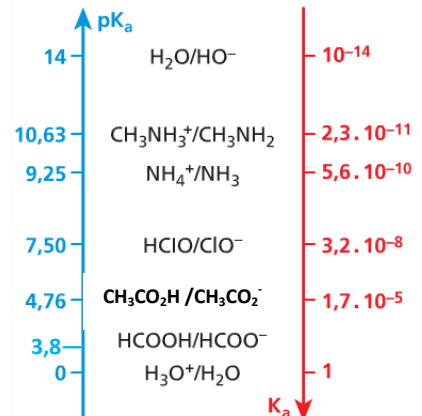
pKa = 14 pour le couple H₂O / HO⁻ ; Ka =

Pour un acide de concentration donnée, **plus l'acide est fort**, plus la réaction de l'acide avec l'eau est, plus la valeur de Ka du couple acide-base est (et **plus le pKa est**).

Exemple : l'acide méthanoïque HCOOH est un acide fort que l'acide éthanoïque CH₃COOH.

En solution aqueuse, est l'acide le plus fort pouvant exister.

Force croissante de la base



Force croissante de l'acide

Inversement pour une base. Plus la valeur du K_a est faible et **plus le pK_a est, plus la base est** pour une concentration donnée.

Exemple : L'ion éthanoate CH_3COO^- est une base forte que l'ion méthanoate $HCOO^-$.

En solution aqueuse, est la base la plus forte pouvant exister.

4.3 Domaines de prédominance

$K_a = \dots\dots\dots$; $[H_3O^+] = \dots\dots\dots$; $-\log [H_3O^+] = \dots\dots\dots - \dots\dots\dots$; $pH = \dots\dots + \dots\dots\dots$

a) Cas général

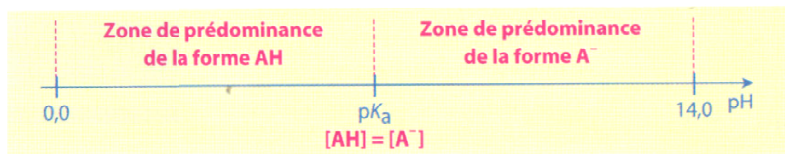
Le pH d'une solution contenant un acide et sa base conjuguée est lié au pK_a du couple acide/base par la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

plus généralement $pH = pK_a + \log \frac{[\dots\dots\dots]}{[\dots\dots\dots]}$

- si $pH = pK_a$, $[A^-]/[HA] = \dots\dots\dots$, $[A^-] \dots\dots [HA]$. Les espèces acide et basique ont la même..... en solution.
- si $pH > pK_a$, $[A^-]/[HA] \dots\dots 1$, $[A^-] \dots\dots [HA]$. L'espèce prédomine dans la solution.
- si $pH < pK_a$, $[A^-]/[HA] \dots\dots 1$, $[A^-] \dots\dots [HA]$. L'espèce prédomine dans la solution

Ces informations sont résumées par le diagramme de prédominance :



b) cas des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un couple acide/base et dont les formes acide et basique n'ont pas la même Selon le pH de la solution dans lequel il est présent, la couleur de la forme acide ou basique Exemple : la forme acide de l'hélianthine est rouge et sa forme basique est jaune.

Si $pH \dots\dots pK_a$: la forme acide (rouge pour l'hélianthine) prédomine.

Si $pH \dots\dots pK_a$: la forme basique (jaune pour l'hélianthine) prédomine.

Si $pH \approx pK_a$: la couleur observée (orange pour l'hélianthine) résulte de la présence des espèces.

L'intervalle de pH correspondant au passage de la couleur acide à celle de la base est appelé **zone de** de l'indicateur coloré.

Exemple : pour l'hélianthine $pK_a = 3,5$ et la zone de virage est [3,1 ; 4,4].

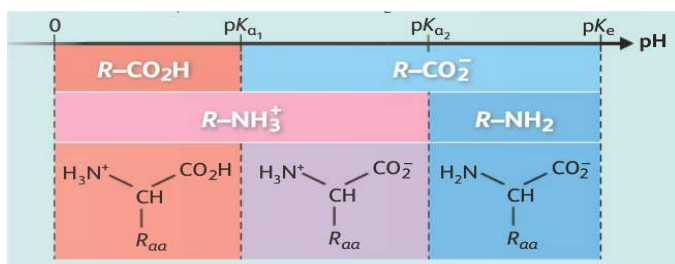
c) Cas des acides α-aminés

Les protéines sont les espèces chimiques les plus abondantes dans les cellules et sont essentielles au fonctionnement des organismes vivants. Ce sont des macromolécules constituées d'un enchaînement d'acides α-aminés.

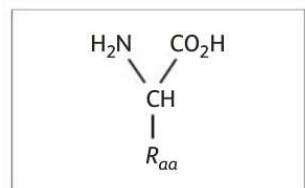
Les acides α-aminés sont des composés dont un atome de carbone porte 2 groupes caractéristiques ayant des propriétés acido-basiques:

le groupe carboxyle $-COOH$ (couple $-COOH/-CO_2^-$; $pK_{a1} \approx 2$)

et le groupe amine $-NH_2$ (couple $-NH_3^+/-NH_2$; $pK_{a2} \approx 10$)



Formes : AH_2^+ AH^+ A^-
(amphion ou zwitterion)



11 Représentation générique d'un acide α-aminé. R_{aa} représente un groupe d'atomes.

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

- du couple AH^+ / A^- : $AH^+ \rightleftharpoons A^- + H^+$
- du couple AH_2^+ / AH^+ : $AH^+ + H^+ \rightleftharpoons AH_2^+$

5. Acides forts et bases fortes

5.1 pH d'une solution d'acide fort ou de base forte

La réaction entre un acide fort et l'eau est totale selon: $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Dans une solution d'**acide fort** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[H_3O^+] = \dots\dots \text{ et } pH = \dots\dots\dots$$

En effet :

La réaction entre une base forte et l'eau est totale selon : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$

Dans une solution de **base forte** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[HO^-] = \dots\dots \text{ et } pH = \dots\dots\dots$$

En effet :

5.2 réaction entre un acide fort et une base forte

La réaction entre un acide fort et une base forte est une réaction quasi-totale d'équation :



La réaction entre un acide fort et une base forte libère de l'énergie thermique et s'accompagne d'une élévation de la température.

L'énergie thermique libérée est d'autant plus forte que les quantités de matière mises en jeu sont importantes.

6. Importance du contrôle du pH

6.1 solutions tampons

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lors d'un modéré d'acide ou de base ou lors d'une : $pH \approx \dots\dots\dots$

Une solution tampon est généralement obtenue en réalisant un **mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻** à des concentrations

Le pH de la solution tampon obtenue: $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \approx \dots\dots\dots$

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

6.2 pH des milieux biologiques

Les processus biochimiques des organismes vivants sont extrêmement sensibles aux variations de pH.

Le pH des milieux biologiques, comme le sang, est maintenu constant grâce à un ensemble de solutions qui minimisent les variations de pH.

Les principaux couples qui tamponnent les milieux biologiques autour du pH physiologique de 7,4 sont :

le couple H_2CO_3/HCO_3^-

et le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$