

Réaction chimique par échange de protons

1. Qu'est-ce que le pH ?

1. Définition du pH

L'acidité d'une solution ou d'une boisson provient de la quantité d'ions oxonium H_3O^+ qu'elle contient. Pour la quantifier facilement, on utilise le pH défini par la relation :

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

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration d'ions oxonium s'exprime en mol.L^{-1} .

Le pH est une valeur sans unité.

De même, si on connaît la valeur du pH, on peut en déduire la concentration en ions oxonium par la relation :

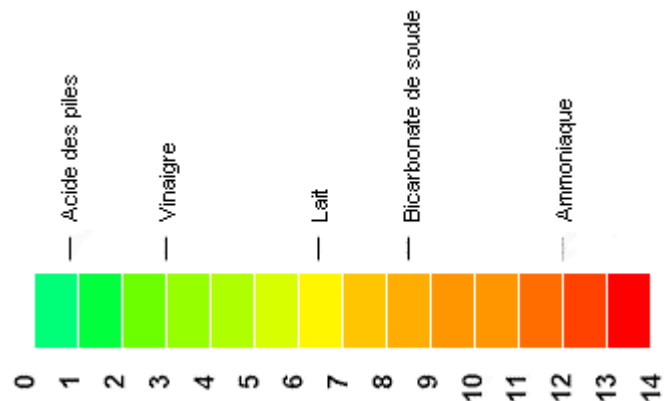
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

2. Echelle de pH

Si la solution étudiée à un $\text{pH} < 7$, elle est acide.

Si la solution étudiée à un $\text{pH} > 7$, elle est basique.

Si son pH est égal à 7, la solution est neutre.



3. Mesure du pH

Le pH se mesure :

- Avec du papier pH (précis à une unité près)
- A l'aide d'un pH-mètre (qui doit être étalonné au préalable).

Remarque

La précision de la mesure du pH d'une solution dépend de nombreux facteurs et l'incertitude relative de la mesure peut s'avérer importante. Ainsi, pour exprimer

une concentration déduite de la mesure d'un pH on ne prendra que deux chiffres significatifs.

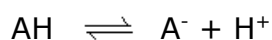
Exemple

1. Si le pH mesuré d'une solution vaut 5,45, calculer la valeur de la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$.
2. Si une seconde mesure du pH vaut 5,40, calculer la nouvelle valeur la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$.
3. Calculer l'incertitude relative entre ces deux mesures.

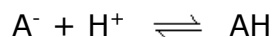
2. Acide et base au sens de Brönsted

1. Acide, base et couple acide/base

Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un ion H^+ .



Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ion H^+ .



Un couple acide-base est constitué d'un acide AH et d'une base A^- liés par un échange de protons. AH et A^- sont dits conjugués.

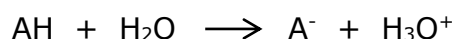
Le signe \rightleftharpoons indique que la réaction peut se faire dans les deux sens.

Exemples

Couple	Acide	Base
$CH_3-COOH_{(aq)} / CH_3-COO^-_{(aq)}$	Acide éthanoïque ou acide acétique	Ion éthanoate ou ion acétate
$NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$	Ion ammonium	ammoniac
$CO_{2(g)}, H_2O / HCO_3^-_{(aq)}$	Dioxyde de carbone (dissout)	Ion hydrogénocarbonate
H_3O^+ / H_2O	Ion oxonium	Eau
$H_2O / HO^-_{(aq)}$	Eau	Ion hydroxyde

2. Acide fort, base forte

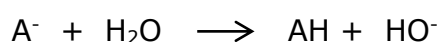
Un acide fort dans l'eau se dissocie totalement, c'est-à-dire que sa réaction avec l'eau est totale. L'équation de la réaction s'écrit :



Le pH d'une solution d'acide fort, de concentration C en soluté est $\text{pH} = -\log C$.

Par exemple, le chlorure d'hydrogène (HCl) ou l'acide nitrique (HNO₃) sont des acides forts.

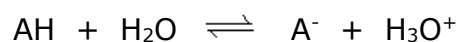
Une base forte dans l'eau se dissocie totalement, c'est-à-dire que sa réaction avec l'eau est totale. L'équation de la réaction s'écrit :



Par exemple, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est une base forte.

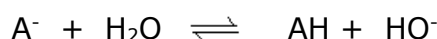
3. Acide faible, base faible

Un acide faible dans l'eau ne se dissocie pas totalement, c'est-à-dire que sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre. L'équation de la réaction s'écrit :



Par exemple, les acides carboxyliques sont des acides faibles dans l'eau.

Une base faible dans l'eau ne se dissocie pas totalement, c'est-à-dire que sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre. L'équation de la réaction s'écrit :



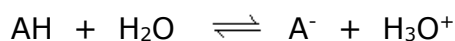
Par exemple, les amines sont des bases faibles.

3. Acides et bases en solution aqueuse

1. Constante d'acidité K_a et $\text{p}K_a$

La constante d'acidité K_a permet de comparer l'avancement final de la réaction de différents acides faibles avec l'eau.

Soit un couple HA/A⁻ dont l'acide réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



La constante d'acidité de ce couple s'écrit :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

Les concentrations s'expriment toutes en mol.L⁻¹.

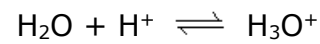
K_a n'a pas d'unité et dépend de la température.

Par définition : $pK_a = -\log K_a$ soit $K_a = 10^{-pK_a}$

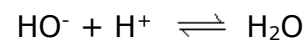
2. Cas particulier de l'eau

L'eau appartient à deux couples acide/base :

C'est la base du couple H₃O⁺/H₂O



C'est l'acide du couple H₂O/HO⁻



On dit alors que l'eau est une espèce amphotère (ou ampholyte) car elle possède à la fois les caractères acide et basique.

La combinaison des demi-équations précédentes aboutit à l'équation de l'autoprotolyse de l'eau :



On définit alors le produit ionique de l'eau K_e :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-]$$

K_e n'a pas d'unité et dépend de la température.

On retiendra qu'à 25°C, K_e=1,0.10⁻¹⁴ (ce qui signifie que cette réaction d'autoprotolyse est très limitée).

De même pK_e=-log K_e=14 à 25°C et K_e=10^{-pK_e}

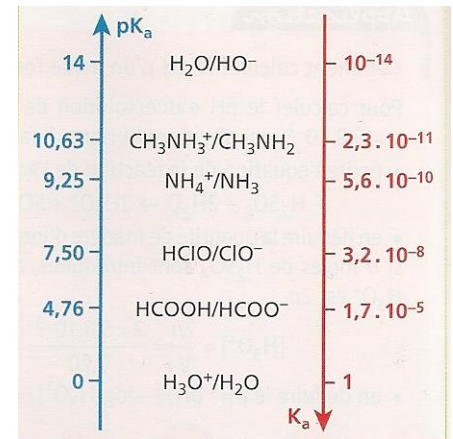
3. Echelle des pK_a

Tous les pK_a sont comparés pour une même concentration en soluté.

Un acide est autant plus fort qu'il cède facilement un proton, c'est-à-dire que la constante d'acidité du couple auquel il appartient est grande et donc que le pK_a correspondant est petit.

L'acide le plus fort en solution aqueuse est l'ion H_3O^+ et HO^- est la base la plus forte.

Voici quelques valeurs de pK_a , à 25 °C pour quelques couples acide/base dans l'eau.



4. Domaine de prédominance

Le diagramme de prédominance permet de déterminer dans quelle zone de pH la forme acide prédomine et dans quelle zone la forme basique prédomine à son tour.

$$pK_a = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$$

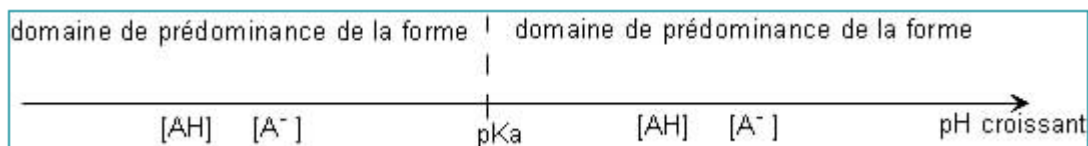
Donc ...

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}\right)$$

Si $pH < pK_a$ alors

Si $pH > pK_a$ alors

Par conséquent, le diagramme de prédominance à l'allure suivante :



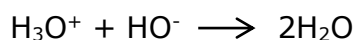
5. Les acides α -aminés

Les acides α -aminés sont des composés dont un même atome de carbone porte les groupes carboxyle $-COOH$ et amine $-NH_2$. Il en résulte que ces composés possèdent plusieurs formes acido-basiques. (Voir exercices).

4. Applications

1. Réaction entre un acide fort et une base forte

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



Il s'agit de la réaction inverse de celle d'autoprotolyse de l'eau qui est très limitée. Par conséquent, cette réaction peut être considérée de totale (donc écrite avec une simple flèche).

De plus, une telle réaction libère de l'énergie thermique lorsqu'elle se produit, on la qualifie d'exothermique.

2. Solutions tampons

Une solution tampon a la propriété de garder un pH sensiblement constant lors de l'ajout modéré d'une base forte, d'un acide fort ou d'une dilution.

Une solution tampon est efficace pour un intervalle de pH compris en $\text{p}K_a - 1$ et $\text{p}K_a + 1$. Les solutions utilisées pour étalonner les pH-mètres sont des solutions tampons. Voir également Activité 3 p.326