

Réaction chimique par échange de proton.

I. Le pH

A. Définition

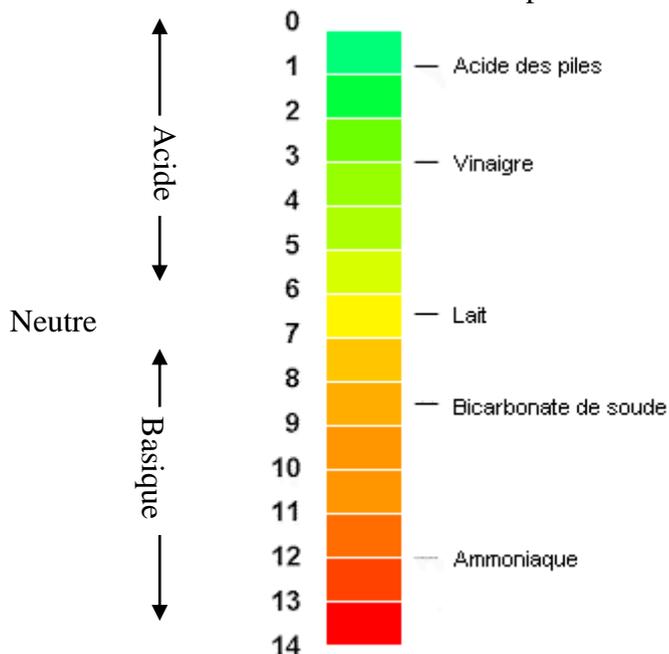
Activité 1 classement des solutions par concentration.

Le caractère acide d'une solution aqueuse est dû à la présence des ions oxonium H_3O^+ dans cette solution.

Le pH, grandeur sans dimension (sans unité) qui mesure l'acidité d'une solution aqueuse diluée, est défini par la relation:

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

Dans cette relation la concentration en ions oxonium est exprimée en mol.L^{-1} .



Inversement la connaissance de la valeur du pH d'une solution nous permet de déterminer la concentration en ions oxonium:

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

La tradition exige que l'on exprime $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'aide de puissances de 10 entières. Par exemple si $\text{pH}=2,9$, on écrit:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Rq : La fonction logarithme décimal (\log) est une fonction croissante donc:

$$\begin{aligned} \text{pH grand} &\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ petit} \\ \text{pH petit} &\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ grand} \end{aligned}$$

B. Mesure du pH

Le pH se mesure :

- De manière peu précise avec un indicateur coloré
- A une unité près avec du papier pH
- Au centième d'unité près avec un pH-mètre étalonné.

Avec un pH-mètre le nombre de chiffre significatif du pH après la virgule doit être égal au nombre total de chiffres significatifs sur la valeur de la concentration.

Ex le pH=4,55 $[H_3O^+]=2,8.10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Exercices 8p340

II. Acide base au sens de Bronsted

A. Notion d'équilibre chimique

TP Réaction acido basique et effet thermique.

Une **transformation** est **totale** si la quasi-totalité des réactifs se transforme en produits. Une réaction totale s'écrit à l'aide du symbole \longrightarrow

Une **transformation** est **limitée** si seule une partie des réactifs se transforme en produits.

Une transformation limitée s'écrit avec le symbole \rightleftharpoons ou \rightleftharpoons .

Le sens de la gauche vers la droite est appelé sens **direct**. \rightarrow

Le sens de la droite vers la gauche est appelé sens **indirect**. \leftarrow

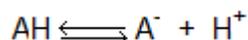
On dit qu'un système chimique, est en **équilibre** si les concentrations (ou les quantités de matière) de ses constituants restent constantes au cours du temps.

L'équilibre chimique est dynamique car il se traduit par la coexistence de 2 réactions inverse se produisant simultanément et à la même vitesse.

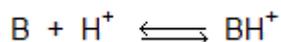
Exercice 11p340

B. Définition Acide et Base

Un **acide** est une espèce capable de céder un proton (H⁺)



Une **base** est une espèce capable de capter un proton (H⁺)



Couple acide/ base : on passe d'une espèce à l'autre par gain ou perte de protons.

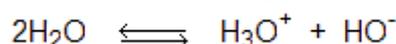
Couple	Acide	Base
CH ₃ —COOH _(aq) / CH ₃ —COO ⁻ _(aq)	Acide éthanoïque ou acide acétique	Ion éthanoate ou ion acétate
NH ₄ ⁺ _(aq) / NH ₃ _(aq)	Ion ammonium	ammoniac
CO _{2(g)} , H ₂ O / HCO ₃ ⁻ _(aq)	Dioxyde de carbone (dissout)	Ion hydrogénocarbonate
H ₃ O ⁺ / H ₂ O	Ion oxonium	Eau
H ₂ O / HO ⁻ _(aq)	Eau	Ion hydroxyde

Exercices 12 et 13p340-341

C. Cas particulier de l'eau.

L'eau est à la fois une base et un acide, c'est une espèce **amphotère**.

L'**autoprotolyse** de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses :



Le produit ionique de l'eau est :

$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C \text{ pour toutes les solutions aqueuses}$$

Comme dans l'eau pure

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \frac{K_e}{2} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 7$$

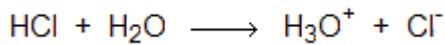
Exercice 15p341

D. Acide forte et base forte.

Un acide fort se dissocie totalement dans l'eau en donnant des ions oxonium et l'ion associé à l'acide.

$$[H_3O^+] = C_a$$

Ex :



$$[H_3O^+] = [Cl^-] = C_a$$

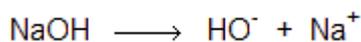
$$pH = -\log C_a$$

On peut négliger les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau car leur concentration est très faible devant celle de l'acide.

Une base forte se dissocie totalement dans l'eau en donnant des ions hydroxyde et les ions associés à la base.

$$[HO^-] = C_b$$

Ex :



$$[HO^-] = [Na^+] = C_b$$

$$\frac{K_e}{[HO^-]} = [H_3O^+]$$

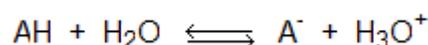
$$\frac{K_e}{C_b} = [H_3O^+]$$

$$pH = pK_e + \log C_b$$

On peut négliger les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau car leur concentration est très faible devant celle de l'acide.

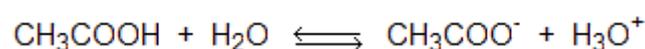
E. Acide faible base faible

Un **acide est faible** si sa réaction avec l'eau n'est pas totale :

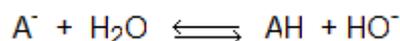


Les acides carboxyliques sont faibles dans l'eau.

Exemple acide éthanoïque

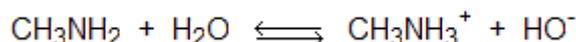


Une base est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.



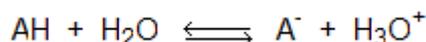
Les ions carboxylate et les amines sont des bases faibles dans l'eau.

Exemple : méthananamide :



F. Constante d'acidité

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.



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

Avec K_a sans unité mais qui dépend de la température.

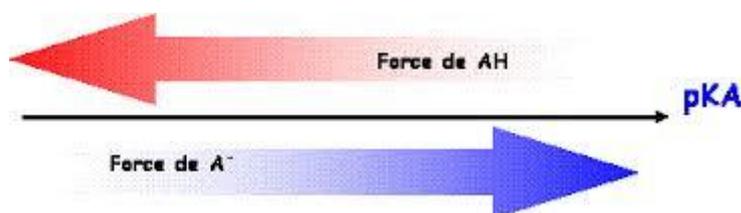
Les concentrations en mol.L⁻¹

$$pK_a = -\log K_a \text{ et donc : } K_a = 10^{-pK_a}$$

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton donc que son K_a est grand ou son pK_a petit.

Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton donc que son K_a est petit ou que son pK_a est grand

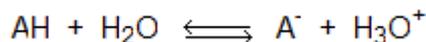
Voir doc 11p334.



Exercice 17p341

G. Domaine de prédominance

Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si: $[A] > [B]$



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

Or $pH = -\log[H_3O^+]$

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

$$[H_3O^+]_{eq} = K_a \times \frac{[Acide]_{eq}}{[Base]_{eq}}$$

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[Acide]_{eq}}{[Base]_{eq}}$$

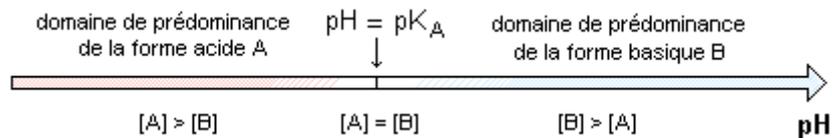
$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}$$

Si $pH = pK_a$ $[Base]_{eq} = [Acide]_{eq}$ Les 2 espèces sont en quantité égale

Si $pH < pK_a$ $[Base]_{eq} < [Acide]_{eq}$ l'acide prédomine sur la base.

Si $pH > pK_a$ $[Base]_{eq} > [Acide]_{eq}$ La base prédomine sur l'acide

On résume, en général, ces situations sur le diagramme de prédominance donné ci-dessous:



Exercice 27p343

III. Solution tampon

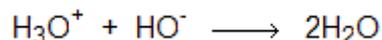
Activité 3p326-327

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout de petite quantité d'acide ou de base ou par dilution.

Les solutions tampons sont extrêmement importantes dans les milieux biologiques car les réactions ne peuvent se produire qu'à des pH déterminés.

IV. Réaction entre un acide fort et une base forte

L'équation de la réaction est :



C'est une **réaction totale** (les réactifs sont entièrement consommés dans les proportions stœchiométriques.)

Lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques le $pH=7$.

La réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique (elle libère de la chaleur). Cette chaleur est d'autant plus grande que les quantités de matières mises en jeu sont grandes.

Exercice 33p346