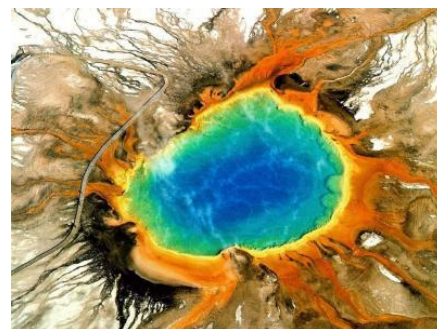


Réactions chimiques par transfert de protons

De nombreux lacs volcaniques sont très acides, à cause de la dissolution de solutés comme le dioxyde de soufre SO_2 . Que deviennent les concentrations des ions H_3O^+ ou HO^- contenus dans l'eau ? Quels sont les points communs entre la chimie de ces lacs et celles d'autres solutions comme le sang ?

Les chimistes N. Brønsted et T.M. Lowry ont développé une théorie qui permet de répondre.



1 - Le pH

1.1 - Définition

Le pH est une grandeur sans unité qui quantifie l'acidité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation

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

où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ désigne la concentration en ions oxonium, exprimée en mol.L^{-1} . « log » désigne la fonction logarithme décimal : de façon réciproque,

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

A 25°C , la dissolution dans l'eau d'un acide donne un pH inférieur à 7 et celle d'une base, un pH supérieur à 7.

Réciproquement, si un composé chimique dissous dans l'eau provoque la diminution de son pH, alors ce composé est un acide. De façon similaire, si un composé provoque l'augmentation du pH de l'eau, alors ce composé est une base.

1.2 - Mesure du pH

Le pH d'une solution aqueuse est mesuré avec un pH-mètre.

Pour indiquer une valeur fiable du pH d'une solution, un pH-mètre doit être préalablement étalonné avec des solutions étalons de pH stable (tampon) connu.

En réalité, le pH-mètre est un voltmètre mesurant la ddp entre deux électrodes ; l'une de ces électrodes a un potentiel proportionnel à la quantité d'ions oxonium en solution. L'utilisation de 2 solutions étalons permet de calibrer la tension mesurée sur la valeur du pH.

La précision de la mesure du pH dépend de nombreux facteurs : fraîcheur des solutions, température, état de la sonde, qualité de l'étalonnage...

L'incertitude sur la mesure du pH est de l'ordre de 0,05 unité, ce qui correspond à une incertitude relative sur la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ relativement importante (de l'ordre de 10 %).

Aussi toute concentration déduite d'une mesure de pH ne peut être exprimée qu'avec 2 chiffres significatifs au plus.

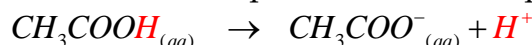
Exemple : pour $\text{pH} = 3,18$ à l'affichage, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = (6,6 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2 - La théorie des acides et bases de Brønsted et Lowry

2.1 - Définitions

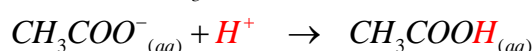
En 1923, les chimistes britannique Thomas Martin Lowry (1874-1936) et danois Joannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) ont observé que certaines transformations chimiques pouvaient être modélisées par des transferts de protons H^+ entre les espèces impliquées. Dans la théorie qu'ils proposent,

- un **acide** est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ .
exemple : comme son nom l'indique, l'acide éthanoïque est un acide



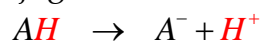
Cette équation formelle faisant apparaître un proton est appelée **demi-équation acido-basique** (ou protonique).

- une **base** est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+ .
exemple : l'ion éthanoate CH_3COO^- est une base



Ces deux notions sont indissociables, à tel point qu'à tout acide est associée (on dira conjuguée) une base et réciproquement, après gain/perte de proton.

Si l'on note AH l'acide et A^- sa base conjuguée, le transfert protonique s'écrit



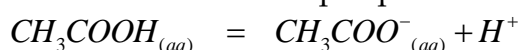
De même, pour une base notée A^- ,



Nota : il ne faut pas confondre un acide et une solution acide : si la molécule CH_3COOH est un acide, une solution dans laquelle on a introduit CH_3COOH peut être acide ou basique selon la quantité introduite et/ou la nature des autres espèces présentes en solution.

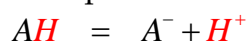
2.2 - Couple acide/base

Pour l'acide éthanoïque, la demi-équation acido-basique (ou *protonique*) traduit la possibilité de passer de l'acide éthanoïque à l'ion éthanoate et réciproquement

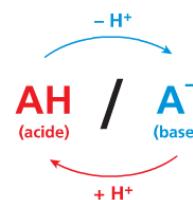


L'acide $CH_3COOH_{(aq)}$ et la base $CH_3COO^-_{(aq)}$ qui lui est conjuguée forment alors un **couple acide/base** noté conventionnellement $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$: l'acide est toujours indiqué en première place.

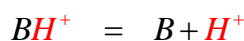
Plus généralement, un couple acide/base noté AH/ A^- est défini par la demi-équation protonique



L'acide AH et la base A^- d'un même couple sont dits conjugués l'un de l'autre.



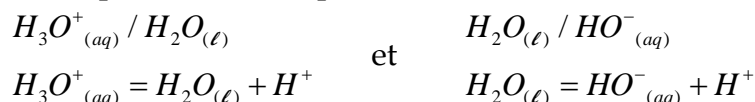
Remarque : il existe aussi des couples que l'on peut écrire sous la forme BH^+/B dont la demi-équation protonique s'écrit



C'est le cas du couple ion ammonium/ammoniac : $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$.

3.3 - Couples de l'eau

L'eau appartient à deux couples acido-basiques.

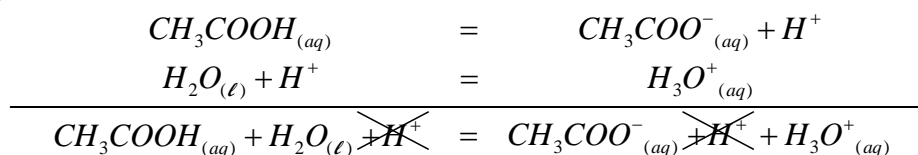


L'eau est donc la base du couple $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$ et l'acide du couple $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$: on dit que l'eau est un **ampholyte** ou encore que c'est une espèce **amphotère**.

3.4 - Réactions acido-basiques

Le formalisme acido-basique de Brönsted permet de modéliser certaines transformations chimiques au moyen d'un transfert de proton(s). L'équation qui schématise la transformation implique toujours un acide et une base de deux couples acido-basiques.

Ainsi, la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau met en jeu les couples $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$,



Il faut bien insister sur le fait que le proton échangé H^+ est purement formel et n'existe pas seul en solution : dans l'équation de réaction, contrairement aux demi-équations, il n'apparaît pas.



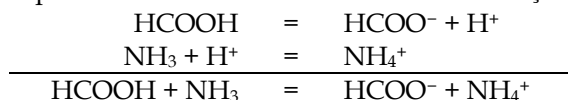
Comment écrire l'équation chimique traduisant une réaction acido-basique ?

Pour écrire l'équation de la réaction entre une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ et une solution d'ammoniac NH_3 , il faut commencer par identifier les deux couples acide-base.

L'acide étant explicité, l'ammoniac est nécessairement une base.

- La forme basique de l'acide $HCOOH$ est obtenue en lui retirant un ion H^+ : $HCOO^-$.
- La forme acide de NH_3 est obtenue en lui ajoutant un ion H^+ : NH_4^+ .

Il faut ensuite écrire les équilibres de Brönsted et les combiner de façon à faire disparaître H^+ :



3 - Notion d'équilibre chimique

3.1 - Etude expérimentale

Prenons l'exemple d'une solution S_1 d'acide éthanoïque, de concentration en soluté apporté $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$. Son pH est 3,4.



La préparation de la solution se fait en dissolvant $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanoïque pur par litre de solution (attention : pas par litre d'eau !).

Dressons le tableau d'avancement du système.

équation de la réaction		$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
état du système	avancement	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
état initial	$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	<i>solvant</i>	0	0
état intermédiaire	x	$C_1 \cdot V_1 - x$		x	x
état final	$x = x_f$	$C_1 \cdot V_1 - x_f$		x_f	x_f

L'avancement maximal serait atteint si l'acide éthanoïque était totalement consommé : $x_{\max} = C_1 \cdot V_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

D'après le tableau d'avancement, l'avancement final est

$$x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \times V_1 = 10^{-pH} \times V_1$$

L'application numérique donne $x_f = 4,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Espèce chimique	État initial	État final
CH ₃ CO ₂ H	100 × 10 ⁻⁵	96 × 10 ⁻⁵
H ₂ O	Solvant	Solvant
CH ₃ CO ₂ ⁻	0	4 × 10 ⁻⁵
H ₃ O ⁺	0	4 × 10 ⁻⁵

On constate que $x_f < x_{\max}$: la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est instantanée mais n'est pas totale puisque

- le réactif limitant n'a pas totalement réagi
- les réactifs et les produits coexistent, à l'état final, dans le milieu réactionnel

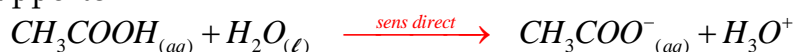
3.2 - Interprétation

A partir de l'état final, l'ajout à volume constant

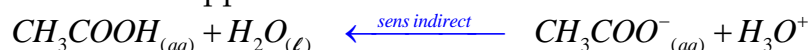
- de quelques gouttes d'acide éthanoïque pur provoque une diminution du pH de la solution
- d'une pincée d'éthanoate de sodium solide provoque une augmentation du pH



Dans le premier cas, la diminution du pH résulte d'une augmentation de la concentration $[H_3O^+]$; le volume n'ayant pas varié, la quantité $n(H_3O^+)$ a donc augmenté et des ions H₃O⁺ se sont formés. Le système chimique a donc évolué dans le sens direct de l'équation, qui tend à consommer l'acide apporté



Dans le second cas, l'augmentation du pH résulte d'une diminution de la concentration $[H_3O^+]$; le volume n'ayant pas varié, la quantité $n(H_3O^+)$ a donc diminué et des ions H₃O⁺ ont été consommés. Le système chimique a donc évolué dans le sens inverse de l'équation, qui tend à consommer les ions éthanoate apportés



Le système chimique peut donc évoluer dans les deux sens.

L'état final est globalement un état d'équilibre entre les différentes espèces chimiques. Pour traduire cet équilibre, l'équation de la réaction ne s'écrit pas avec une flèche mais avec une double flèche ou un signe égal.

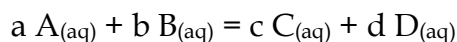
L'état d'équilibre est toutefois macroscopique : à l'échelle microscopique, des transferts protoniques peuvent toujours être envisagés, mais ils s'équilibrent globalement à l'échelle macroscopique.

Remarque : principe de modération ou loi Le Châtelier

Par ajout de réactif ou de produit, il est possible de modifier un état d'équilibre : le système évolue alors dans le sens correspondant à la consommation de l'espèce ajoutée.

3.3 – Formalisme général : constante de réaction

A toute réaction du type



on associe une grandeur conventionnellement adimensionnée appelée **quotient de réaction** notée Q_r définie par

$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$$

Si l'un des réactifs est le solvant, ou s'il est à l'état gazeux, on remplace la concentration par 1.

La valeur du quotient de réaction évolue lors de la transformation.

Les systèmes décrits par l'équation évoluent spontanément vers un état d'équilibre caractérisé par la valeur du quotient de réaction à l'équilibre, $Q_{r,éq}$, qui est une constante ne dépendant que de la température appelée constante de réaction K .

$$Q_{r,éq} = \frac{[C_{(aq)}]_{éq}^c \times [D_{(aq)}]_{éq}^d}{[A_{(aq)}]_{éq}^a \times [B_{(aq)}]_{éq}^b} = K$$

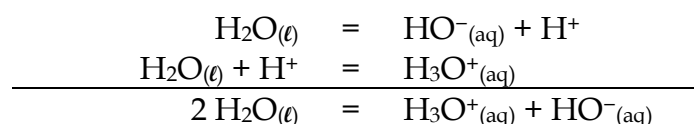
Plus cette constante est élevée et plus « les produits l'emportent sur les réactifs » : l'équilibre est donc fortement déplacé dans le sens de formation de ces produits, ce qui peut être la signature d'une réaction totale. Une constante K supérieure à 10^4 signe généralement une réaction totale.

4 – Constantes d'acidité

Nous allons voir ici le cas particulier des constantes de réaction associées à un couple acide-base.

4.1 – Produit ionique de l'eau

Le caractère amphotère de l'eau permet d'envisager une réaction appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Cette équation montre que, quelle que soit la solution aqueuse considérée, les deux ions H_3O^+ et HO^- sont toujours simultanément présents.

A température donnée, le produit de leurs concentrations (exprimées en mol.L^{-1}) est une constante appelée **produit ionique de l'eau** et noté K_e .

Ce produit n'est autre que la constante de réaction K de la réaction précédente.

Une grandeur plus commode – car sans puissance de dix – est le $\text{p}K_e$, défini par $\text{p}K_e = -\log K_e$.

A 25°C , $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ou $\text{p}K_e = 14$. Ci-contre, plusieurs valeurs de $K_e/\text{p}K_e$ selon la température de la solution.

Remarque : selon la température de travail, le pH de neutralité n'est pas le même !

Exercice : Montrer que ce pH équivaut à $\text{p}K_e/2$...

Température ($^\circ\text{C}$)	K_e	$\text{p}K_e = -\log K_e$
0	$1,1 \cdot 10^{-15}$	14,96
20	$6,8 \cdot 10^{-15}$	14,17
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
60	$9,6 \cdot 10^{-14}$	13,02

Comment déduire la concentration en ions HO⁻ après mesure du pH ?

A 25°C, le pH d'une solution est 9,38.

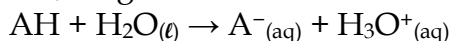
Le pH permet de calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,38} = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

La connaissance du produit ionique permet d'en déduire la concentration

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-10}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

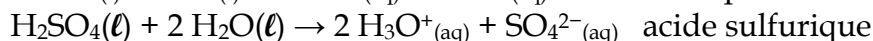
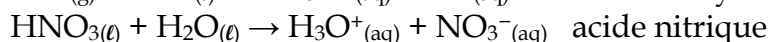
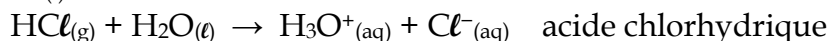
4.2 - Des acides (bases) fort(e)s, des acides (bases) faibles

Certains acides, appelés acides forts, réagissent violemment avec l'eau selon l'équation



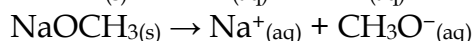
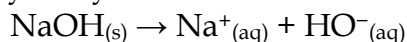
L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau : il passe sous forme d'ions A⁻(aq) et H₃O⁺(aq).

C'est le cas du chlorure d'hydrogène HCl(g), du nitrate d'hydrogène HNO₃(ℓ) ou du sulfate d'hydrogène H₂SO₄(ℓ).



Certaines bases, appelées bases fortes, libèrent des ions HO⁻(aq) par dissolution dans l'eau ou par réaction totale avec l'eau. Ces bases n'existent donc pas en présence d'eau.

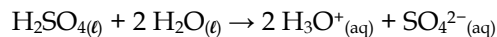
C'est le cas de l'hydroxyde de sodium NaOH(s) ou du méthanoate de sodium NaOCH₃(s).



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

Pour calculer le pH d'une solution de volume V = 0,20 L contenant n = 5,0 · 10⁻³ mol d'acide sulfurique, il faut

- écrire l'équation de réaction de l'acide avec l'eau



- calculer la quantité de matière d'ions oxonium H₃O⁺ puis leur concentration

$$[H_3O^+] = \frac{n_{(H_3O^+)}}{V} = \frac{2n_{(H_2SO_4)}}{V} = \frac{2 \times 5,0 \cdot 10^{-3}}{0,20} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- calculer le pH : $pH = -\log[H_3O^+] = \log(5,0 \cdot 10^{-2}) = 1,3$.

Exercice : montrer que pour une solution de base forte de concentration en base apportée c, le pH est donné par la relation

$$pH = pK_e + \log c$$

Déterminer si un acide (ou une base) est fort(e) ou faible

On commence par calculer la concentration en ions H₃O⁺ en solution.

- Si $[H_3O^+] \approx c$, l'acide est fort : tout l'acide a réagi.
- Si $[H_3O^+] < c$, l'acide est un acide faible.

Pour une base, le raisonnement est analogue, mais on calcule la concentration en ions HO⁻ de la solution.

Remarque : réaction entre un acide fort et une base forte

Lorsqu'on met en présence un acide fort et une base forte dans l'eau, ils commencent par réagir totalement l'un avec l'autre. Si l'un des deux est en excès, la quantité restante réagit alors totalement avec l'eau.

La réaction entre l'acide et la base est particulièrement **exothermique** : il faut veiller à la réaliser avec des solutions diluées, ou au goutte-à-goutte.

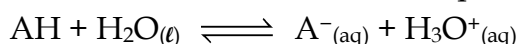


« Jamais d'eau sur l'acide, toujours l'acide dans l'eau » : pourquoi ?

L'idée c'est que si on commence à verser de l'eau sur l'acide, les premières gouttes d'eau qui touchent la surface seront immédiatement vaporisées et risquent de créer des projections d'acide. Si on met de l'acide dans l'eau, la masse d'eau est plus importante que la masse d'acide et l'échauffement se fait plus progressivement. En tout cas, ça ne bout pas immédiatement à la surface.

4.3 – Acide faible : constante d'acidité

Certains acides réagissent partiellement avec l'eau suivant l'équation



A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes, en particulier AH et A⁻. Cette réaction partielle ou limitée conduit à un état d'équilibre.

Ces acides sont appelés acides faibles, et leurs bases conjuguées sont des bases faibles. Selon la force de l'acide considéré, sa réaction avec l'eau est plus ou moins avancée.

A cette équation est associée une grandeur sans unité appelée **constante d'acidité du couple AH/A⁻** définie par

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

où les concentrations, indicées « éq », s'entendent à la fin de la réaction. Comme toutes les constantes d'équilibre, K_a n'a pas d'unité quand bien même les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹ dans son expression.

On pose couramment $pK_a = -\log K_a$ soit $K_a = 10^{-pK_a}$.

acide faible	base faible	pK _a
CH ₃ COOH <i>acide éthanoïque</i>	CH ₃ COO ⁻ <i>ion éthanoate</i>	4,76
HClO <i>acide hypochloreux</i>	ClO ⁻ <i>ion hypochlorite</i>	7,50
NH ₄ ⁺ <i>ion ammonium</i>	NH ₃ <i>ammoniac</i>	9,25
CH ₃ NH ₃ ⁺ <i>ion méthylammonium</i>	CH ₃ NH ₂ <i>méthylamine</i>	10,63

Remarque : grandes familles d'acides et de bases faibles

Les acides carboxyliques sont des acides faibles. L'acide méthanoïque HCOOH possède un seul atome de carbone ; son pK_a vaut 3,75.

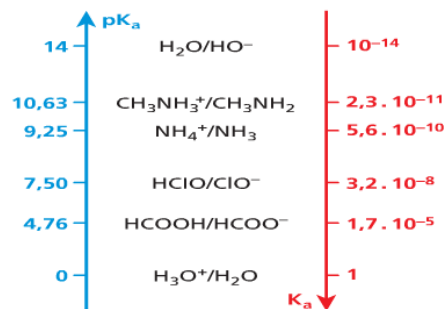
Les amines sont des bases faibles azotées qui dérivent de l'ammoniac NH_3 . La méthylamine CH_3NH_2 possède un seul atome de carbone ; c'est la base d'un couple dont l'acide est l'ion méthylammonium CH_3NH_3^+ .

4.4 – Echelle de pK_a

Les pK_a permettent de comparer l'avancement final de la réaction de différents acides faibles avec l'eau. La comparaison se fait toujours pour une valeur $c = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ donnée.

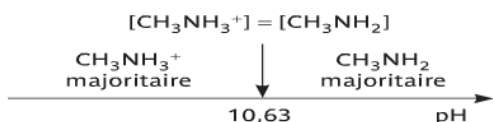
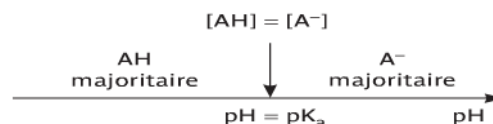
Plus la valeur de K_a est grande, plus celle de pK_a est petite. Le pH de la solution est plus petit et l'avancement de la réaction est plus grand.

En solution aqueuse, le plus petit pK_a est celui de l'acide H_3O^+ (ion oxonium) : sa valeur est exactement 0.



4.5 – Domaine de prédominance

Quand le pH est égal au pK_a d'un couple, les concentrations de la forme acide et de la forme basique de ce couple sont égales.



Pour $\text{pH} < \text{pK}_a$, la forme acide prédomine et pour $\text{pH} > \text{pK}_a$, la forme basique prédomine.

Démonstration

Par définition, $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$. En passant au logarithme,

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = -\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Pour savoir quelle espèce prédomine en solution, on compare le pH au pK_a du couple. Ainsi, dans une solution d'acide acétique et d'ions éthanoate au $\text{pH} = 5,0$ est acide, certes... mais c'est la forme basique qui prédomine !

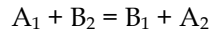
Les acides α -aminés ($\text{NH}_2\text{-CH(R)-COOH}$) sont omniprésents dans les êtres vivants. Leur pK_a est voisin de 2, ce qui signifie que leur forme acide n'existe que dans les solutions très acides.

A l'inverse, les amines (bases azotées dérivées de l'ammoniac) sont des bases dont le pK_a est voisin de 10 : leur forme basique n'existe que dans les solutions très basiques.



Comment calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base ?

La constante d'équilibre K associée à la réaction entre un acide (couple A_1/B_1) et une base (couple A_2/B_2),



s'écrit

$$K = \frac{[B_1]_{\text{éq}} \times [A_2]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}} \times [B_2]_{\text{éq}}}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, on fait apparaître les expressions de K_{a1} et de K_{a2} :

$$K = \frac{[B_1]_{\text{éq}} \times [A_2]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}} \times [B_2]_{\text{éq}}} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

4.6 – Solution tampon : contrôle du pH

Une solution tampon est une solution dont la composition est telle que son pH varie très peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, une petite quantité de base ou lorsqu'on la dilue (modérément).

Ainsi, le sang est une solution tamponnée : ce pouvoir tampon est assuré par le couple H_2CO_3/HCO_3^- (ou $CO_2, H_2O/HCO_3^-$). Le sang conserve alors un pH voisin de 7,4 quelles que soient les substances apportées par notre alimentation.

Lorsqu'on mélange un acide et sa base conjuguée en quantités égales, on obtient une solution tampon dont le pH est égal au pKa du couple considéré.

Remarque : flèche simple, flèche double ou égal ?

Le signe égal est utilisé pour indiquer qu'on ne présume pas, lorsque les espèces chimiques du système sont présentes, du sens de la transformation : il indique seulement le bilan de matière et de charge.

Le signe flèche simple est réservé à l'écriture d'une équation que l'on considère orientée, de la gauche vers la droite (produits) – on évite l'écriture avec une flèche \leftarrow .

Le signe flèche double \rightleftharpoons est utilisé pour insister sur l'équilibre chimique modélisé.