

II. Réaction chimique par échange de proton : les réactions acide-base.

1. le pH : définition, mesure

C'est le danois Sorensen en 1893 qui introduisit pour la première fois la notion de pH. Le pH est l'abréviation de potentiel Hydrogène. Il relie le pH à la concentration en ion H^+ (protons) ou H_3O^+ (ions oxonium) de telle manière que :

$pH = -\log[H_3O^+]$ avec log le logarithme décimal. Cela implique la relation réciproque $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.

Quelques exemples :

- quelle est la concentration en ions oxonium d'une solution de $pH=5,2$?

- quelle est le pH d'une solution telle que $[H_3O^+] = 0,013 \text{ mol/L}$.

Comme vous l'avez en classe de 3^e, on définit une solution acide si son $pH < 7$, neutre pour $pH = 7$ et basique pour $pH > 7$. Le pH ne peut être inférieur à 0 ou supérieur à 14 en solution aqueuse.

On mesure le pH avec du papier pH ou un pH-mètre. Pour le papier pH, il suffit de déposer avec une tige en verre une goutte de la solution à étudier puis d'identifier la couleur du papier avec celle indiquée sur le réceptacle.

Quant au pH-mètre, son réglage est un peu plus difficile puisqu'il faut en général disposer de deux solutions étalon : une à $pH=4$ et l'autre à 7 lorsqu'on étudie les acides, $pH=7$ et 10 pour les solutions basiques. Lorsque la solution à étudier est acide :

- On règle déjà la température.
- On nettoie en rinçant l'électrode avec de l'eau distillée et en absorbant l'eau en trop avec un papier propre.
- Ensuite, on plonge l'électrode dans la solution étalon à $pH=4$ et on règle l'offset (décalage) à 4,00.
- Il ne reste plus que nettoyer, sécher puis refaire la même chose avec le pH-mètre avec la solution à $pH=7$ en modifiant le bouton slope (pente).

2. théorie de Brönsted

Brönsted et Lowry en 1923 ont édifié une théorie des acides et des bases.

2a. couple acide/base

On définit un couple acide/base par une relation d'échange de protons (comme les oxydants et les réducteurs avec les électrons). Ainsi, on peut écrire que acide AH /base A^- équivaut à $AH = A^- + H^+$.

Un acide est une entité chimique capable de céder un H^+ .

Une base est une entité chimique capable de capter un H^+ .

On parle d'acide et de base conjuguées lorsqu'il forme un couple AH/A^+ . Voici quelques exemples...

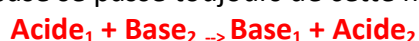
$HCl(g) = H^+ + Cl^-(aq)$ couple acide chlorhydrique/ion chlorure

$NH_4^+(aq) = NH_3(g) + H^+$ couple ion ammonium/ammoniac

$HCOOH(l) = HCOO^-(aq) + H^+$ couple acide formique/ ion formiate ou acide méthanoïque/ion méthanoate.

Dans le dernier cas, l'acide méthanoïque est l'acide conjugué de l'ion méthanoate.

Comme un couple acide base n'existe pas seul (car cela voudrait dire qu'un H^+ se promène seul dans l'eau !), une réaction acide base se passe toujours de cette manière :



Etudions le cas de l'acide éthanoïque dans l'eau. On verse 20 mmol d'acide éthanoïque dans 75 mL d'eau et on veut connaître le pH final.

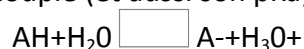
(En mmol)	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
Etat initial	20	excès	0	0
Etat	20-x	excès	x	X

intermédiaire				
Etat final	20-x _f	excès	x _f	x _f =10 ^{-pH} *V _{tot}
Valeur théorique	0	excès	20	20

On mesure pourtant un pH=2,23 loin de la valeur théorique ! En réalité, la transformation n'est pas totale, elle est dite limitée. Microscopiquement, les deux réactions (Acide1+Base2 et Acide2+Base1) peuvent se passer mais macroscopiquement, le chimiste ne voit qu'une transformation limitée où l'équilibre dynamique est plus ou moins déplacé. La flèche habituelle est remplacée par une flèche dans les 2 sens même si un est plus privilégié que l'autre dans notre cas.

2b. échelle des pKa

On s'aperçoit donc que certains acides sont réticents à céder leurs protons comme d'autres peuvent au contraire le faire totalement. Pour quantifier cette propension à céder un ion, on définit la constante d'acidité Ka d'un couple (et aussi son pKa) par la relation suivante :



$$K_a = \text{et } pK_a = -\log(K_a) \text{ et } K_a = 10^{-pK_a}$$

On remarque que plus il y a formation d'ion oxonium (donc plus l'acide se dissocie), plus le Ka est important et donc plus le pKa est petit. Plus le pKa d'un couple acide/base est petit, plus la solution est acide.

Couple acide/base	KA	pKA
NH ₄ ⁺ /NH ₃	5,6.10 ⁻¹⁰	9,25 acide faible
HCOOH/HCOO ⁻	1,7.10 ⁻⁵	4,76
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	1	0 acide fort

Les acides qui n'arrivent pas à se dissocier entièrement avec l'eau sont appelés des acides faibles. Les bases qui n'arrivent pas à capter entièrement le proton de l'eau sont appelés des bases faibles.

2c produit ionique de l'eau

L'eau contient deux couples acidobasiques H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻. Une réaction acide-base se fait donc perpétuellement dans de l'eau distillée suivant la réaction acide1+base2 acide2+base1 c'est-à-dire :



Cette réaction est appelée autoprotolyse de l'eau. Les ions oxonium et hydroxyde sont toujours présents dans une solution d'eau pure.

Le Ka d'une telle réaction est appelé produit ionique de l'eau que l'on note Ke.

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

Soit une solution de pH=4, quelle est la concentration en ion hydroxyde HO⁻ ?

2d domaines de prédominance

Un des avantages du pKa est de connaître à pKa donné la zone où l'acide (ou la base conjuguée) prédomine. Ainsi quand pH < pKa, l'acide prédomine ([acide] > 0,90[base]) et lorsque pH > pKa, la base conjuguée prédomine. A pH = pKa, les deux espèces chimiques ont la même concentration.

Dans le cas des acides aminés, l'usage des pKa s'avère très utile. On rappelle que dans les acides aminés un atome de carbone se voit greffer un groupe amino -NH₂ et un groupe carboxyle -COOH. Exemple : diagramme de prédominance de l'alanine (NH₂-CH(COOH)-CH₃)



3 acide fort-base forte

3a. acide fort ou base forte dans l'eau

- Quand on verse un acide dans de l'eau et que celui-ci se dissocie totalement dans l'eau, on parle d'acide fort. La double flèche est alors remplacé par une flèche directe qui exprime l'unique sens de cette réaction totale. (le gaz chlorhydrique dans de l'eau).
- Quand on verse une base dans de l'eau (comme de la soude) et que celle-ci capte entièrement le proton de l'eau, on parle de base forte. La réaction est alors totale.

On se méfiera de la manipulation d'un acide fort (acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique) ou d'une base forte (potasse, soude) particulièrement entre eux mais même avec un acide ou une base faible.

On mettra toujours l'acide dans l'eau et pas l'eau dans l'acide. En effet, la réaction entre les deux espèces est exothermique (produit de la chaleur) et il vaut mieux une projection d'eau qu'une projection d'acide.

Examinons l'aspect thermique de cette réaction chimique : versons dans un calorimètre 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,10 mol/L et 100 mL de solution de soude à 0,10 mol/L. La solution s'échauffe fatement en partant de 20°C pour aboutir à une température finale de 82°C.

4 contrôle du pH : solution tampon

Lorsqu'on mélange les mêmes quantités de matière de base et d'acide conjuguée dans une solution aqueuse (lorsqu'on est donc à $\text{pH}=\text{pKa}$), cette nouvelle solution a pour propriété d'être très peu sensible à la variation de pH par un acide fort ou une base forte ainsi qu'une faible sensibilité à la dilution.

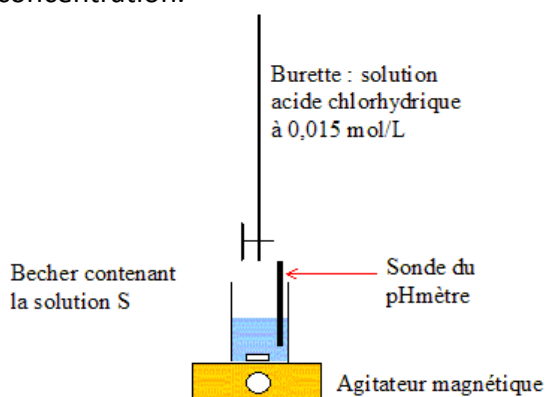
Le sang est une solution tampon formée par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ qui maintient le pH sanguin entre 7,35 et 7,45.

5. titrage acido-basique

Titre, c'est déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique (dosage) à partir d'une solution de concentration connue (réactif titrant).

Solution titrée = c'est la solution dont la concentration est à connaître.

Solution titrante = c'est la solution qui est généralement dans la burette et dont on connaît déjà la concentration.



Dans un titrage acido-basique, on fait réagir un acide fort avec une base faible, une base forte avec un acide faible ou une base forte avec un acide fort. Pourquoi ?
Parce qu'il faut que la réaction soit totale et donc

l'écart entre les 2 pKa des couples doit être au moins éloignés de quatre unités.

Dans un titrage acido-basique, on peut déterminer les concentrations par un tableau d'avancement ou simplement en écrivant comme tout titrage : « A l'équivalence $C_A \cdot V_A / n_a = C_B \cdot V_B / n_b$ ».

Le volume à l'équivalence ou volume équivalent v_{EQ} est le volume où :

- Tous les réactifs sont en proportions stœchiométriques.
- Le réactif titré devient le réactif limitant.

Pour connaître l'équivalence et le point équivalent E, il existe trois méthodes :

- L'usage d'un indicateur coloré dont la zone de virage correspond au pH à l'équivalence.
- La méthode des tangentes (à expliquer le jour du bac à l'écrit) à tracer proprement avec règle et équerre.
- La méthode de la dérivée où l'on prend l'extremum qui correspond au point d'inflexion équivalent.

Enfin, cas plus particulier, on peut choisir une étude conductimétrique : le point équivalent est alors situé à la rupture de pente de la courbe conductimétrique. En effet la disparition du réactif titré s'accompagne du remplacement de porteurs de charge ionique (H^+ , OH^- , CH_3COOH) qui conduisent mieux ou plus mal que ceux qui apparaissent.