

LC 15: Réactions par échange de protons

01/10/2013

C. PICARD & V. RABAN

Bibliographie : - P-Chimie Terminale S : Denryphy
- Physique Chimie Term S Micromega

- TST2S Nethan

- JFLM 1

- Avancement des réactions

- pH-métrie

- Conductimétrie

- Titrage

Prérequis :

Plan : I) Théorie de Brønsted (1923)

① Définition d'un acide et d'une base

② Cas des Ampholytes

③ Réactions acide-baseques

II) Propriétés des réactions par échange de protons

① Nature d'Acide et de base faible ou fort

② Nature de constante d'acidité

③ Théorisation des réactions acide-baseques

III) Utilisation des réactions acide-baseques

① Titrage acide-baseques

② Solution tampon

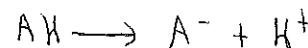
Intro : Dans les cours précédents, nous avons vu la notion de réaction chimique, à savoir deux espèces qui interagissent afin de former une ou plusieurs nouvelles espèces appelées produits. Et nous avons aussi vu le notion d'avancement réactionnel.

Dans cette leçon, nous allons étudier un type de réaction particulière, les réactions par échange de proton H⁺, qui n'est possible qu'entre certaines espèces : les acides et les bases définies par Brønsted en 1923.

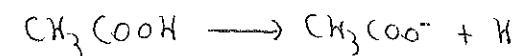
I) Théorie de Brønsted

1) Définition d'un acide et d'une base

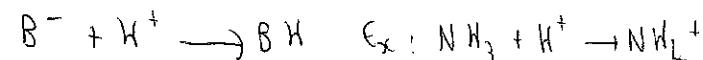
Un acide de Brønsted est une espèce notée AH capable de céder un proton H⁺ au milieu réactionnel selon la demi-équation



Exemple : Acide éthanoïque (Vinaigre)



Une base de Brønsted est une espèce notée B⁻ capable de céper un proton H⁺ selon la demi-équation



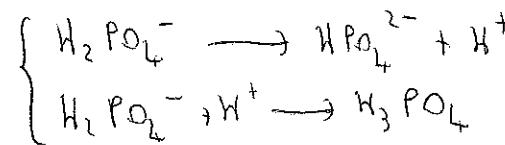
On observe alors que chaque acide est conjugué à une base bien précise, ce qui définit les couples acides/base AH / A⁻

Exemples: CH₃COOH / CH₃COO⁻ NH₄⁺ / NH₃

2) Cas des ampholytes

Il existe certaines espèces qui possèdent à la fois des propriétés d'acide de Brønsted et de base de Brønsted

Exemple : l'ion hydrogénophosphate $H_2PO_4^-$

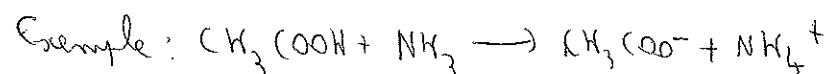
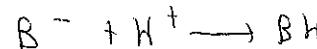
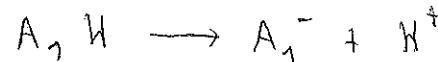


On appelle ces espèces des ampholytes

③ Réactions acido-basiques

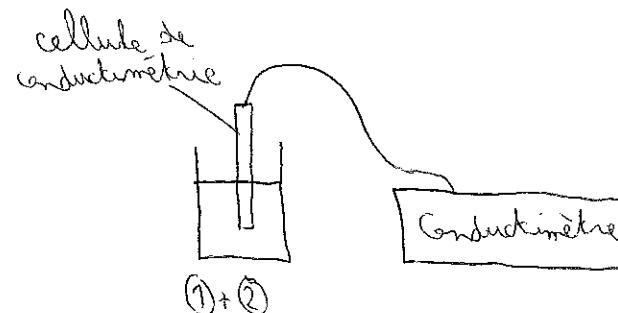
Nous avons donc vu qu'il existait des espèces capables de céder un proton H^+ , les acides, et d'autres capables de capter un proton H^+ , les bases.

On peut donc concevoir que un acide puisse alors alors donner un proton H^+ à une base afin de se transformer en sa base conjuguée. Ce sont les réactions acido-basiques : il y a échange de protons lors de la réaction



La théorie de Brønsted prédit alors théoriquement l'existence de ces réactions. Il convient alors de vérifier expérimentalement que ces réactions existent.

Expérience 1 : On prend un bâcher ① de 50 mL de soude ($Na^+ + OH^-$) à 10^{-2} mol/L et un bâcher ② de 50 mL d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) à 10^{-2} mol/L. Et on les mélange et on mesure la conductivité σ du mélange grâce à un conductimètre préalablement étalonné.



On considère alors 2 cas possibles

* Il n'y a pas de réaction $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$, ainsi le law de Kohlrausch $\sigma = \sum_{\text{ion}} \lambda_i [X_i]$ nous donne :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{OH^-} [HO^-] + \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] = 36,8 \text{ mS/m}$$

* Il y a réaction acido-basique $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$

$$\Rightarrow \sigma = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] = 6,32 \text{ mS/m}$$

On mesure alors la conductivité du mélange, pour avoir trouver $\sigma =$

Ainsi, on peut interpréter ce résultat en disant que l'on se trouve dans le second cas, et affirmer que la réaction acido-basique a eu lieu.

À présent, on cherche à étudier les propriétés de ces réactions, à savoir par exemple si les réactions sont totales ou non.

II) Propriétés des réactions acide-banques

1) Acide fort/faible, base forte/faible

Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau suivant l'équation



Il n'existe donc pas dans l'eau.

Un acide est faible s'il réagit partiellement avec l'eau

Exp mesure du pH d'une solution de CH_3COOH et d'une solution d'hydrogénosulfate de sodium puis comparaison avec les pH attendus en cas de réaction totale.

2) Constante d'acidité

À un couple acide-banque on associe la constante d'acidité K_A , qui ne dépend que de T

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

où les concentrations sont prises à l'équilibre.

On définit aussi $pK_A = -\log K_A$

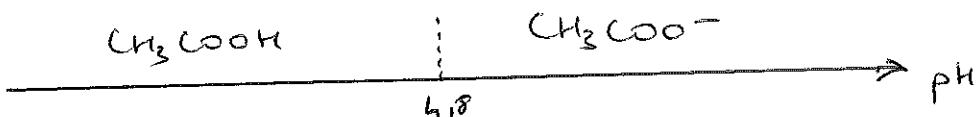
$$\begin{aligned} \text{et } pK_A(H_3O^+/H_2O) &= 0 \\ pK_A(H_2O/H_3O^+) &= 14 \end{aligned}$$

Tous les pK_A des couples acide-banques faibles sont entre 0 et 14

$$\text{Relation d'Henderson} \quad pK_A = \text{pH} + \log \frac{(AH)}{[A^-]}$$

d'où l'on tire les diagrammes de predominance

$$\Leftrightarrow pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

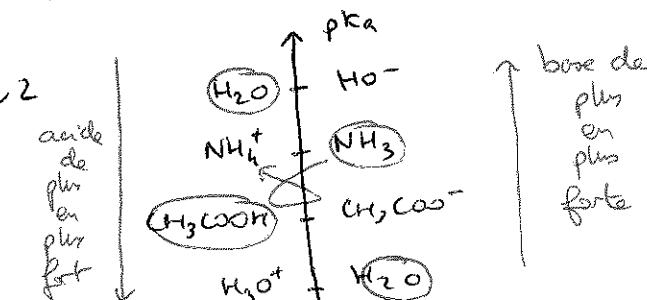


3) Prévision des réactions

Dans une solution contenant des espèces impliquées dans des couples acide-banques, la première réaction à considérer est celle de la base la plus forte sur l'acide le plus fort.

$$\Leftrightarrow pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

une solution contenant NH_3 et CH_3COOH dans l'eau



La réaction est $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$
Plus le ΔpK_A est grand, plus la réaction est quantitative

III) Utilisation des réactions acide-banques

1) Titrage acido-banque

Exp titrage de l'acide chlorhydrique à 10^{-2}M par de la soude à 10^{-2}M

2) Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas par ajout modéré de base ou acide fort, ni par dilution.

Les solutions sont omniprésentes dans les milieux biologiques ; le sang est tamponné, tout comme l'estomac, parmi d'autres.

Exp Réalisation d'une solution tampon à $\text{pH} = 4$ par mélange d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium en solution aqueuse.

① Pour monter à $\text{pH} = 5$, il faut ajouter 25 mL de soude à 10^{-2} M.

② Une dilution d'un facteur environ 50 ne fait pas varier le pH.

Une solution tampon est toujours le mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, dans des proportions notables : il faut notamment que le pH du tampon soit proche du pK_a du couple.

Le sang est tamponné par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 6,8$) à $\text{pH} = 7,4$ (tampon phosphate)

L'estomac est lui tamponné à $\text{pH} = 2$ pour le fonctionnement optimal des enzymes gastriques

Conclusion

Les réactions acido-basiques