

S.I - RÉACTIONS DE TRANSFERT ; ACIDES ET BASES

1. Notion de “transfert protonique”

1.1. Définitions des couples acido-basiques

- Selon la théorie d'Arrhenius (≈ 1900), les solutions aqueuses étaient dites :
 - ◊ acides si leur pH est inférieur au pH “neutre” ($\frac{pK_e}{2} = 7$ à 25°C) ;
 - ◊ basiques si leur pH est supérieur au pH “neutre”.

Or, cette définition précise mal les réactions entre un composé “acide” (dont la solution est acide) et un composé “basique” (dont la solution est basique).

Elle distingue des acides “plus ou moins forts” (de solution plus ou moins “acide”, à la même concentration), mais sans interprétation (entre autres, elle ne distingue pas les acides doubles, comme H_2SO_4 , des acides simples, comme HCl).

- Selon la théorie de Brönsted (≈ 1920), une espèce chimique est :
 - ◊ acide si elle peut céder un H^+ , par exemple : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ (avec H^+ au sens strict, c'est-à-dire ion hydrogène, ou “proton”) ;
 - ◊ basique si elle peut capter un H^+ , par exemple : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$.

Cette théorie plus complète distingue les acides et bases multiples (qui peuvent capter ou céder plusieurs protons), mais aussi les composés amphotères (à la fois acides et basiques, comme H_2O , NH_3 , HSO_4^- ...).

- Ces réactions étant en général renversables, la théorie de Brönsted conduit à définir des couples acide-base conjugués A/B et leurs “demi-réactions” : $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$ (par exemple : $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$).

 remarque : par convention, on écrit l'acide à gauche.

☞ remarque : NaOH et KOH sont des “bases” différentes au sens d'Arrhenius, mais c'est la même base OH⁻, associée à des ions Na⁺ ou K⁺ spectateurs, dans la théorie de Brönsted.

◊ remarque : la notion d'acido-basicité a été encore généralisée par Lewis (≈ 1930) et décrit alors des phénomènes beaucoup plus généraux comme l'électro-nucléophilie et l'oxydo-réduction.

1.2. Rôle acido-basique de l'eau en tant que solvant

- Du fait de leur polarisation, les molécules d'eau interagissent fortement avec les ions, et particulièrement avec les ions H⁺ (au sens strict) ; ceci correspond au couple acido-basique H₃O⁺/H₂O : $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$.

En particulier, l'hydratation stabilise l'ion H⁺, ce qui facilite sa séparation d'un composé acide ; ceci rend même possible l'acidité de nombreux composés qui ne pourraient pas l'être en l'absence du solvant H₂O.

De ce fait, il n'existe aucun ion H⁺ (au sens strict) dans l'eau, et il faudrait donc en principe écrire des transferts de la forme : A + H₂O \rightleftharpoons B + H₃O⁺.

- Pour simplifier les notations, on néglige souvent la différence entre : H⁺ (hydrogène), H₃O⁺ (oxonium) et H⁺_{aq} ou H₃O⁺_{aq} (hydronium) et on écrit (abus de notation) : A \rightleftharpoons B + H⁺_{aq} (ou même A \rightleftharpoons B + H⁺).

1.3. Autres exemples de réactions de transfert

- Les raisonnements sont analogues pour d'autres sortes de transferts :
 - ◊ les transferts d'électrons en oxydo-réduction :
$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} ;$$
 - ◊ les transferts d'ions lors de la formation de précipités :
$$Ca(OH)_2 \downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 OH^- ;$$
 - ◊ les transferts de “ligands” (OH⁻, S²⁻, NH₃...) lors de la formation de “complexes” :
$$\{Al(OH)_4\}^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 4 OH^- .$$

Par exemple, si on ajoute Fe^{2+} dans une solution contenant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation (excès sous forme de précipité), il peut se produire le transfert :



dont le bilan est : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_2$.

2. Relations entre les concentrations en solution

2.1. Constantes d'équilibres acido-basiques

- Les équilibres de transferts protoniques sont très rapides ; on peut ainsi généralement considérer ces réactions comme quasi-instantanées (même dans de nombreux mécanismes de cinétique chimique).

• Les équilibres acido-basiques $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ sont caractérisés par leurs constantes d'équilibre (d'acidité) : $K_a = Q_{eq} = \frac{a(\text{B}) a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{A}) a(\text{H}_2\text{O})}$.

Pour des ions assez dilués, les activités s'écrivent : $a(\text{X}) = \frac{[\text{X}]}{C^0}$ avec une concentration de référence $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; ceci revient à dire qu'elles sont égales aux valeurs numériques des concentrations en mol.L^{-1} .

Pour le solvant, l'activité est égale à la proportion molaire dans la solution, c'est-à-dire : $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$.

Ainsi les constantes d'acidité des couples acide-base faibles peuvent s'écrire $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$, et pour l'autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

◊ remarque : compte tenu des ordres de grandeur très divers, on utilise aussi des notations logarithmiques : $\text{p}K_a = -\log(K_a) = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$.

◊ remarque : ces constantes dépendent en général sensiblement de la température (mais l'influence de la pression est en pratique négligeable).

- Les constantes des équilibres de transfert protonique entre deux couples acido-basiques se ramènent aux constantes d'acidité.

Par exemple : $A + B' \rightleftharpoons A' + B$ est la combinaison des réactions :



Soient K_a et K'_a les constantes d'acidité des deux couples, alors les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) dans le sens indiqué sont K_a et $\frac{1}{K'_a}$; la constante d'équilibre de la réaction globale est par suite : $K = \frac{K_a}{K'_a}$.

2.2. Conservation des espèces chimiques

- Les concentrations des espèces chimiques en solution sont aussi reliées par des équations découlant de la conservation des éléments chimiques.

Par exemple, lors de la dissolution d'un mélange de HCl et de HBr , il se produit les réactions $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ et $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$:

- ◊ la conservation de l'élément Cl impose : $n(HCl) + n(Cl^-) = n_0(HCl)$;
- ◊ la conservation de l'élément Br impose : $n(HBr) + n(Br^-) = n_0(HBr)$.

Si on note $C(X) = \frac{n_0(X)}{V}$ la "concentration introduite" de l'espèce X, avec V le volume de la solution obtenue (après dissolution), ceci peut s'écrire :

$$[HCl] + [Cl^-] = C(HCl) \quad \text{et} \quad [HBr] + [Br^-] = C(HBr).$$

☞ remarque : il faut ne pas confondre les concentrations introduites notées $C(X)$, ou éventuellement $[X]_0$, souvent différentes des concentrations présentes en solution, après dissolution et réaction éventuelle avec l'eau, notées $[X]$.

- En outre, la conservation des espèces chimiques est “plus détaillée” dans les cas où coexistent plusieurs espèces correspondant au même élément.

Ainsi, lors de la dissolution d'un mélange de HCl et de HOCl , il se produit les réactions $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ et $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$.

La conservation simultanée des éléments, sans rupture des liaison $\text{Cl}-\text{O}$, impose séparément pour l'espèce chlorhydrique : $[\text{HCl}] + [\text{Cl}^-] = C(\text{HCl})$ et pour l'espèce hypochloreuse : $[\text{HOCl}] + [\text{ClO}^-] = C(\text{HOCl})$.

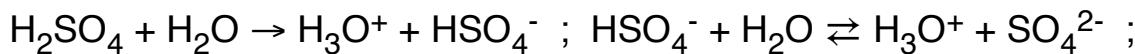
◊ remarque : cette conservation séparée disparaît bien sûr si une réaction d'un autre type (par exemple redox) modifie les quantités respectives des espèces chlorhydrique et hypochloreuse.

2.3. Conservation de la charge ; transfert protonique

- Quelles que soient les espèces chimiques introduites dans la solution, et quelles que soient leurs réactions, il y a conservation de la neutralité électrique globale de la solution.

La concentration totale en charge est donc nulle : $\sum_i \bar{n}_i [X_i^{\bar{n}_i}] = 0$ en notant \bar{n}_i la charge algébrique (en nombre de charges élémentaires).

Ainsi, pour une solution de NaCl à la concentration C et de H_2SO_4 à la concentration C' , les réactions peuvent s'écrire :



par suite : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$.

- Cette relation d'électroneutralité, valable même en présence de réactions autres qu'acido-basiques (par exemple redox), a toutefois l'inconvénient d'être parfois compliquée (elle fait intervenir tous les ions de la solution).

Dans les cas où il y a uniquement des réactions acido-basiques, on peut exprimer d'une autre façon cette conservation de la charge : sachant qu'il y a neutralité électrique avant et après réaction, il suffit d'exprimer que le transfert de protons (H^+) conserve la neutralité électrique.

Dans l'exemple précédent, le transfert protonique peut ainsi s'écrire (autant de protons captés que cédés) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}]$.

◊ remarque : il ne s'agit pas d'une équation en plus de l'électroneutralité, mais équivalente à l'électroneutralité (et dans certains cas plus simple).

 exercices n° I et II.