

Acides, bases, pH et pKa
Réactions d'oxydo-réductions
Notions de spectroscopie
MU4BM118 S1



Catherine Vénien-Bryan
catherine.venien-bryan@upmc.fr

Plan Du Cours

Acides, Bases, pH, pKa

- Définition de Brønsted
- Les espèces ampholites
- pH, potentiel d'hydrogène
- pH d'un acide fort et d'une base forte
- Constante d'acidité et de basicité
- pKa d'un couple acide/base. Equation Henderson-Hasselbach

Oxydo-réduction

- Quels sont les oxydants quels sont les réducteurs?

Spectroscopie et fluorescence

- Loi de Beer-Lambert
- Adsorption et émission quantique

Définition de Brønsted

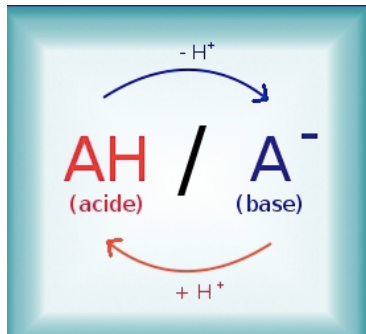
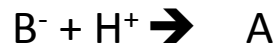
qu'est-ce qu'un acide ?

qu'est-ce qu'une base ?

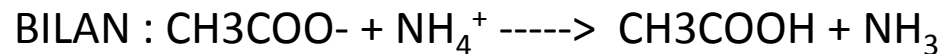
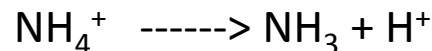
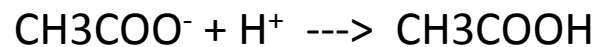
Selon Bronsted un acide est un composé qui libère des protons (H^+)



Une base est un composé chimique qui est capable de capter des protons



Deux couples : CH_3COOH/CH_3COO^- : NH_4^+/NH_3



Couple acide/base

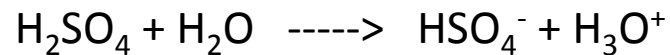
Exemple: CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3

Il y a des espèces ampholytes

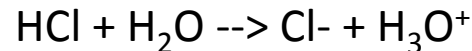
L'eau est un exemple

- L'eau a la capacité de se comporter comme un acide et comme une base, c'est un **ampholyte**
- H₂O peut se comporter comme une **base** : H₃O⁺/ H₂O
- H₂O peut se comporter comme un **acide** : H₂O/OH⁻

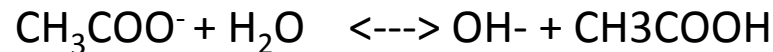
En présence d'acide sulfurique : H₂SO₄



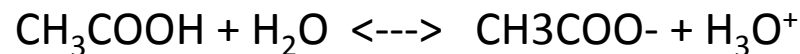
En présence d'acide chlorhydrique HCl :



En présence d'ions acétate : CH₃COO⁻

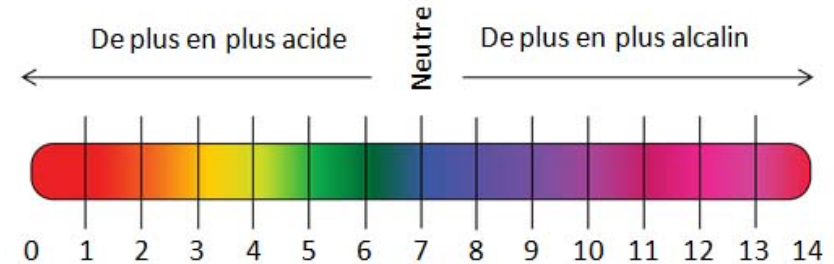


En présence d'acide acétique CH₃COOH



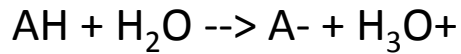
Le pH Potentiel hydrogène

Le pH au quotidien		
Désignation des substances	pH approximatif	
Acide chlorhydrique molaire	0	
Drainage minier acide (DMA)	<0,1	
Batterie (acide)	<0,1	
Acide gastrique	2	
Jus de citron	2,4	
Cola	2,5	
Vinaigre	2,9	
Jus de pomme ou Orange	3,5	
Bière	4,5	
Café	5	
Thé	5,5	
Pluie acide	<5,6	
Lait	6,5	
Eau pure	7	
Salive humaine	6,5 - 7,4	
Sang	7,34 - 7,45	
Eau de mer	8	
Savon	9,0 à 10,0	
Ammoniaque	11,5	
Hydroxyde de calcium	12,5	
Hydroxyde de sodium molaire	14,0	



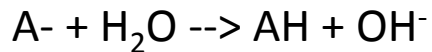
pH d'un acide fort et d'une base forte

Acide :



L'acide va céder un proton

Base :



La base va accepter un proton

pH des acides forts

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{H}_3\text{O}^+ = \text{ion oxonium mol.L}^{-1}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Exemple: quel est le pH d'une solution d'acide chlorhydrique a 10^{-3} M ?

pH des bases fortes

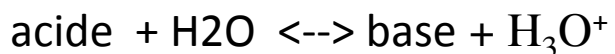
$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

Exemple: Quel est le pH d'une solution d'hydroxyle de sodium a 10^{-3} M ?

Définition d'un acide fort et d'une base forte

Constante d'acidité et de basicité

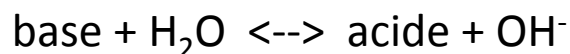
Pour un acide faible



La constante d'acidité est:

$$K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} \quad \text{et} \quad \mathbf{pK_a = -\log K_a}$$

Pour une base faible



La constante de basicité est:

$$K_b = \frac{[\text{acide}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{base}]} \quad \text{et} \quad \mathbf{pK_b = -\log K_b}$$

Cas particulier

Constante de dissociation de l'eau

$$K_e = K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{et} \quad \mathbf{pK_e = -\log(K_e) = 14}$$

C'est l'autoprotolyse de l'eau. $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

Echelle des pKa

Si le pKa est inférieur à zéro on a un acide fort ;

Si pKa est supérieur à 14 on a base fort

entre les deux on a acide et base faibles

pKa d'un couple acide/base

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times [\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

Equation Henderson-Hasselbach

La connaissance du pKa d'un couple permet de prévoir la **prédominance** de l'**acide** ou de la **base** conjuguée du couple en **fonction du pH** de la solution

Suivant le pH quel est l'espèce majoritaire?

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

$$\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \text{pH} - \text{pKa}$$

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$$

$$[\text{B}] = 10^{\text{pH} - \text{pKa}} [\text{A}]$$

- 1) $\text{pH} = \text{pKa}$ donc $10^0 = 1$ et $[\text{B}] = [\text{A}]$
- 2) $\text{pH} < \text{pKa}$ donc $10^{-x} < 1$ et $[\text{B}] < [\text{A}]$
- 3) $\text{pH} > \text{pKa}$ donc $10^{+x} > 1$ et $[\text{B}] > [\text{A}]$

Oxydo-réduction

Une réaction d'oxydoréduction ou **réaction redox** est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un **échange d'électrons**. L'espèce chimique qui **capte les électrons** est appelée « **oxydant** » ; celle qui **les cède**, « **réducteur** ».

Un oxydant est une espèce qui va capter un ou plusieurs électrons

La demie equation :

$\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$ **Réaction de réduction** car on obtient le réducteur

Un réducteur est une espèce qui va donner un ou plusieurs électrons

$\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$ **reaction d'oxydation** car on obtient un oxydant

A chaque oxydant est associé un réducteur à chaque réducteur est associé un oxydant on a un couple ox /red

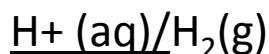
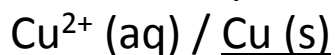
$\text{Ox}_1 + n_1 e^- \rightarrow \text{Red}_1$

$\text{Red}_2 \rightarrow \text{ox}_2 + n_2 e^-$

Oxydo-réduction

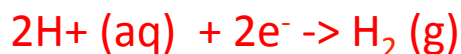
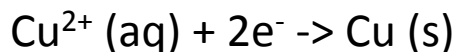
Exemple:

Soit les couples oxydo-reduction:

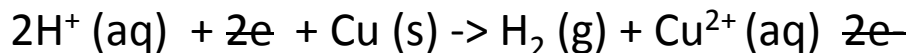


On s'intéresse à la réaction entre le Cuivre Cu et le proton (H⁺)

Equilibrer les réactions



Additionner les deux demi-réactions en rouge:



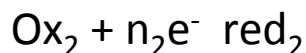
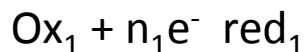
on obtient l'oxydo réduction entre le cuivre et l'H₂

Quels sont les oxydants quels sont les réducteurs?

Couple	Nom de l'oxydant	Nom du réducteur	Demi Équation
$\mathbf{H^+_{(aq)}/H_{2(g)}}$	Ion $\mathbf{H^+}$ (aqueux)	Dihydrogène	$\mathbf{2H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_{2(g)}}$
$\mathbf{M^{n+}_{(aq)}/M_{(s)}}$	Cation métallique	métal	$\mathbf{M^{n+}_{(aq)} + n e^- = M_{(s)}}$
$\mathbf{Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}}$	Ion fer (III)	Ion fer (II)	$\mathbf{Fe^{3+}_{(aq)} + 1 e^- = Fe^{2+}_{(aq)}}$
$\mathbf{MnO_4^-_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}}$	Ion permanganate violet	Ion manganèse (II) incolore	$\mathbf{MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O}$
$\mathbf{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}}$	diiode	Ion iodure	$\mathbf{I_{2(aq)} + 2 e^- = 2I^-_{(aq)}}$
$\mathbf{S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}}$	Ion tétrathionate	Ion thiosulfate	$\mathbf{S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2 e^- = 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)}}$

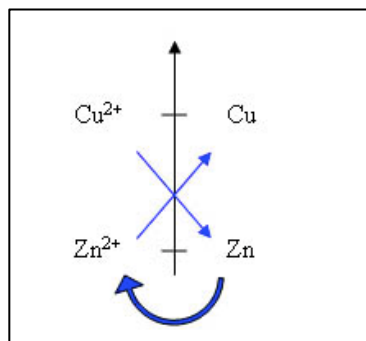
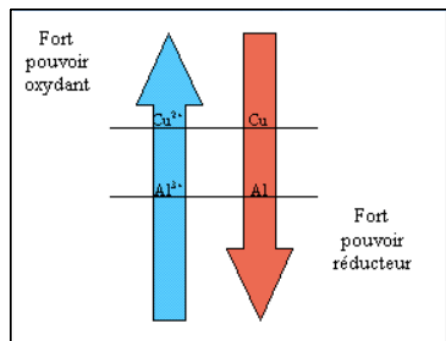
La prévision des réactions d'oxydo réduction

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu 2 couples rédox.



La classification des couples rédox par leur potentiel permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle ne peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

C'est la règle dite du « gamma » illustré par le schéma ci-dessous :

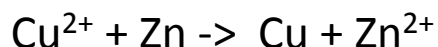


Exemple :



L'oxydant le plus fort des 2 couple est Cu^{2+} , le réducteur le plus fort est Zn. Seule une réaction entre Cu^{2+} et Zn est possible

Equation bilan de la réaction.



Le potentiel standard

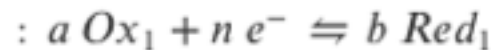
C'est le potentiel pris par l'électrode dans les conditions standard c'est à dire lorsque [Ox1] = [Red1] = 1 mol/L avec pH = 0 P =1bar ou 1atm et le plus souvent T = 298K

Couple rédox	Equation rédox	Potentiel standard en V
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	0,7996
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	1,692
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1,087
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ 1/2Br ₂ + 3 H ₂ O	1,482
BrO ₃ ⁻ /Br ⁻	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 3 H ₂ O	1,423
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	1,23
ClO ⁻ /Cl ⁻	ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 2 OH ⁻	0,81
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0,342
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,447
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0,037
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	0,771
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e ⁻ ⇌ H ₂	-0,00
H ₂ O/H ₂	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Hg ²⁺ / Hg ₂ ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	0,92
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	0,536
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,37
Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Mn ³⁺ + e ⁻ ⇌ Mn ²⁺	1,542
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1,507
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,71
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,257
O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	1,229
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126
PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1.455
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	1,18
S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ 2S ₂ O ₃ ²⁻	0,08
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0,1375
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	0,151
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ti	-1,63
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,76

Potentiel d'électrodes ou potentiel de NERST

C'est le potentiel pris par une électrode plongeant dans une solution contenant l'oxydant (Ox1) et le réducteur (Red1) dans des conditions quelconques

Soit le couple rédox Ox1/Red1



Le potentiel est calculé par la formule suivante:

$$E = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^b}$$

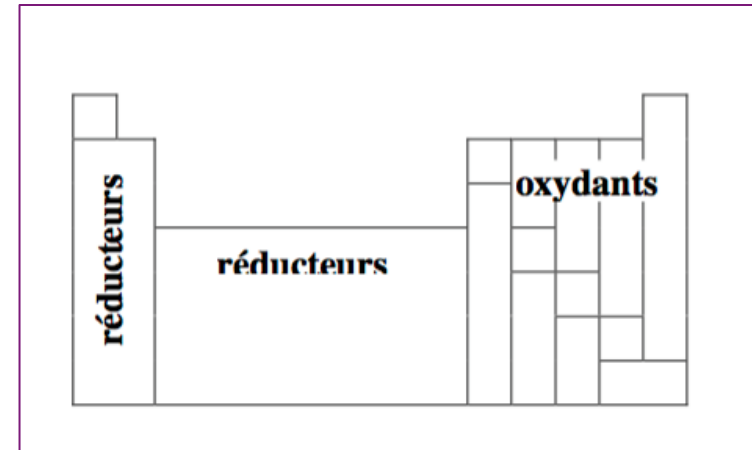
Ce qui équivaut à 25°C à

$$E = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^b}$$

Reconnaitre un réducteur et un oxydant à partir de la classification périodique des éléments

Un grand nombre des **réducteurs** rencontrés sont des métaux (cuivre, argent, fer, magnésium...) Tous ces éléments se situent dans la partie gauche ou centrale de la classification. Ils ont tendance à céder des électrons.

Les principaux **oxydants** sont des corps simples correspondant à des éléments situés dans la partie droite de la classification (dioxygène, dihalogène). Ces éléments forment facilement des anions en captant des électrons



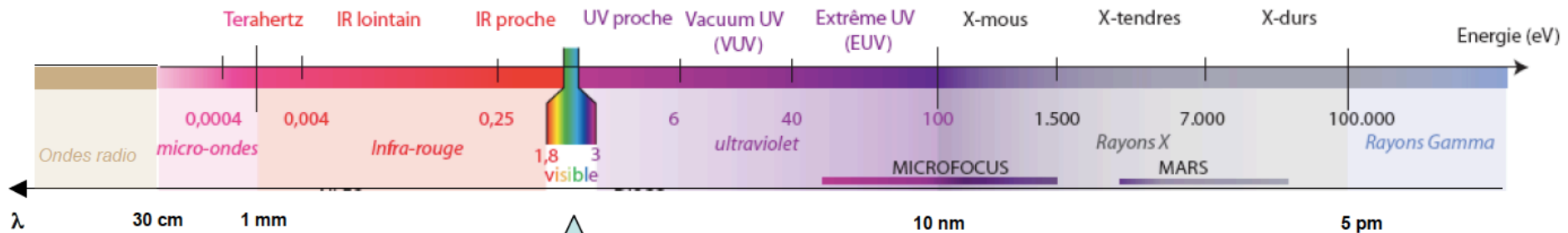
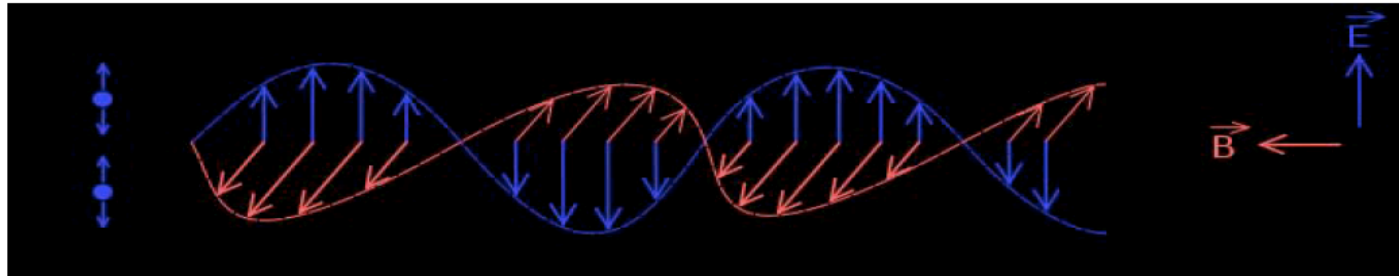
Oxydants et réducteurs de la vie courante

L'eau de javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ (\text{aq}) \text{Cl}^- (\text{aq})$) et hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ (\text{aq}), \text{ClO}^- (\text{aq})$). **ClO^- possède des propriétés oxydantes**

La production d'énergie dans les cellules sous forme d'ATP s'explique pour des transformations chimiques en chaîne, ou interviennent des couples oxydant :réducteur tels que $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ et NAD^+/NADH . Dans les muscles, par exemple, en fonctionnement normal, le glucose est converti en acide pyruvique, lequel est ensuite oxydé en dioxyde de carbone. Lors d'efforts violents (ou manque de O_2) l'acide pyruvique est réduit par NADH en acide lactique, dont l'accumulation peut entraîner des crampes musculaires.

Spectroscopie, spectre des ondes électromagnétiques

Isaac Newton, fondateur de la spectroscopie (environ 1700)



Spectre Visible: $400 < \lambda < 754 \text{ nm}$

Spectre UV: $10 < \lambda < 400 \text{ nm}$

$$E = h \cdot C / \lambda$$

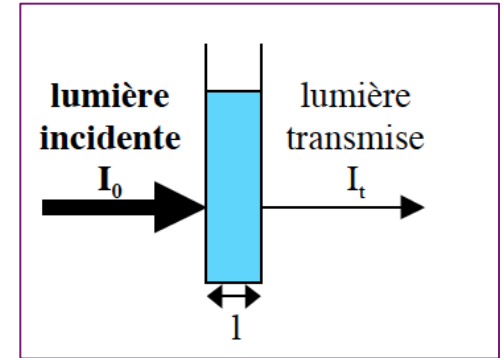
$h = 6,626069 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
(constante de Planck)

$C = 299\,792\,458 \text{ m/s}$
(vitesse de la lumière dans le vide)

$$\text{Donc } E = f(1/\lambda)$$

La Spectroscopie

La **spectrophotométrie** est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.



L'**absorbance de la solution** est définie comme :

$$A = \log (I_0 / I_t)$$

La **loi de Beer-Lambert** décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c$$

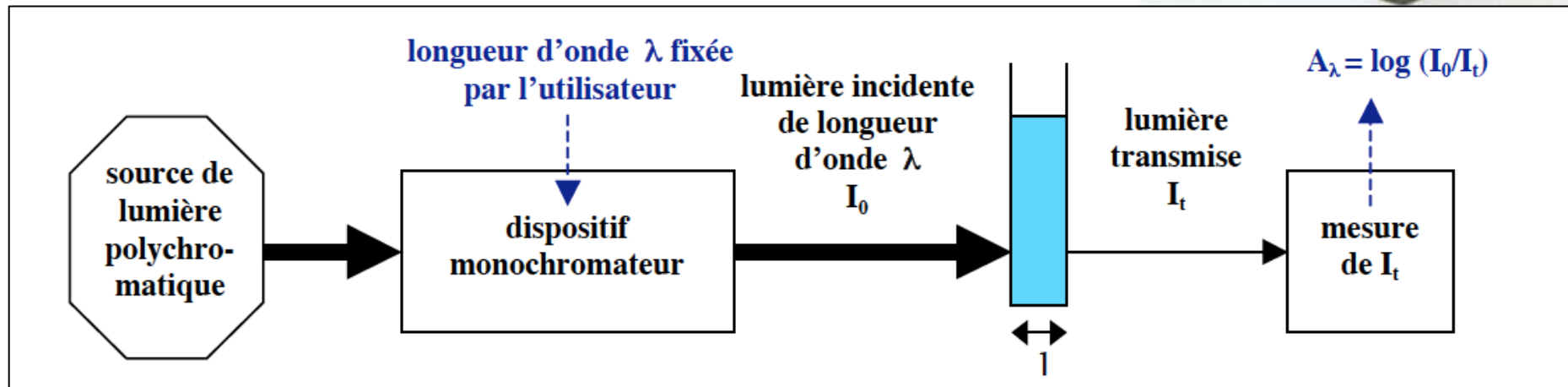
A_{λ} est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ .

c (en M) est la concentration de l'espèce absorbante.

l (en cm) est la longueur du trajet optique

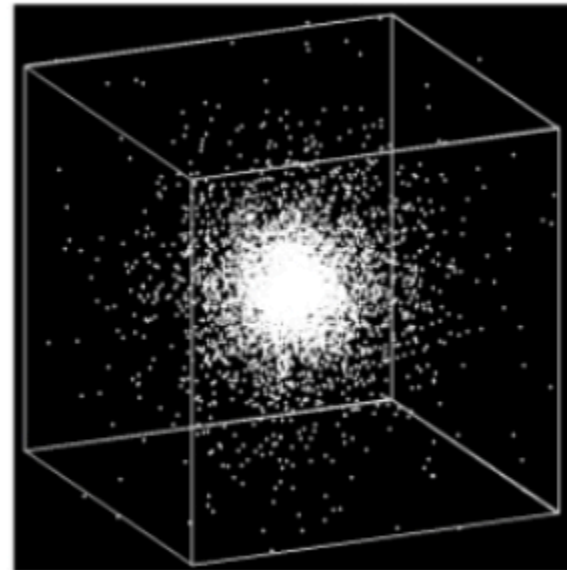
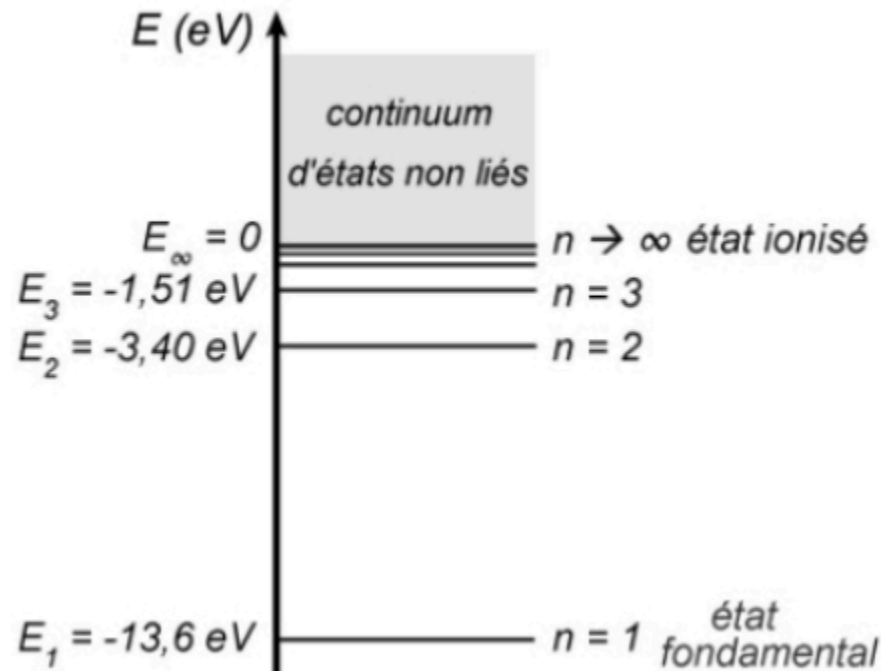
ϵ_{λ} (en $M^{-1} cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ .

Le spectrophotomètre

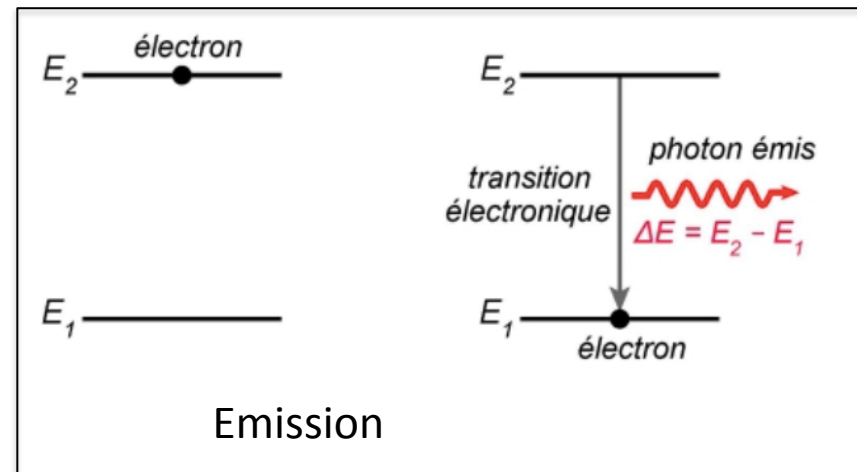
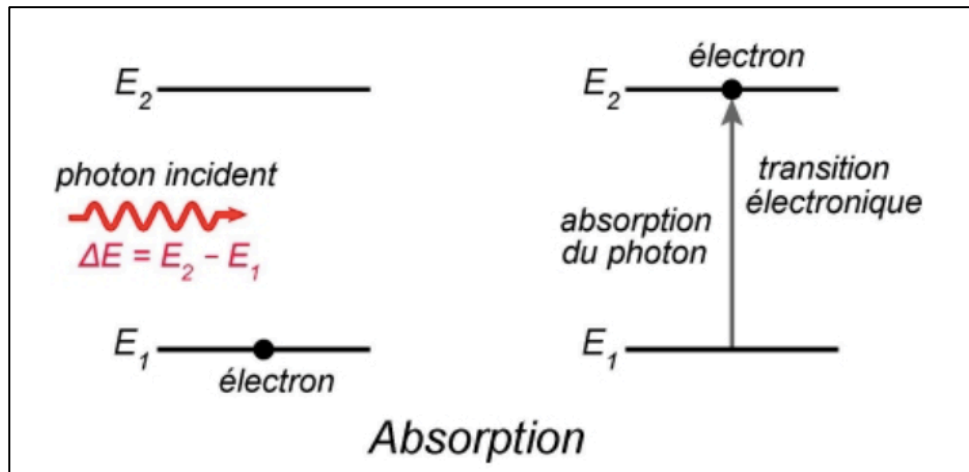


Un spectrophotomètre mesure l'**absorbance** d'une solution à une **longueur d'onde donnée**. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultra-violette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie en fonction de la macromolécule à étudier. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance

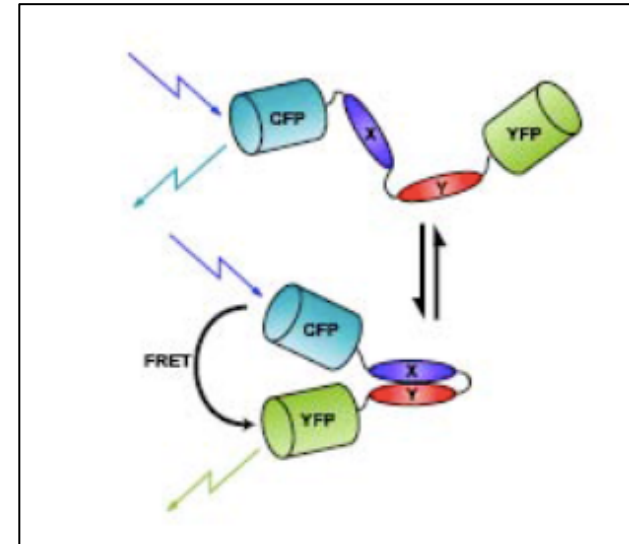
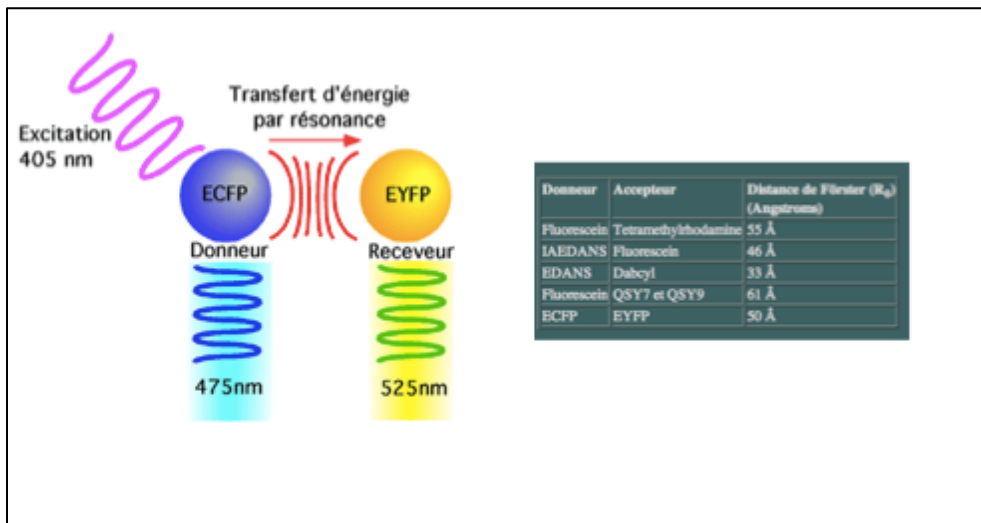
Absorption et émission quantique



Absorption et émission, fluorescence



Application: proximité de domaines structuraux



FRET Fluorescence resonance energy transfer