

Acides, bases, pH et pKa

Réactions d'oxydo-réductions

Notions de spectroscopie

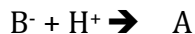
1. Titre

2. Plan du cours

3. Définition de Brønsted



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



Parfois aussi appelée **théorie de Bronsted- Lowry**. (évolution par rapport à la théorie acide-base d'Arrhenius) La réaction d'un acide ou d'une base ne sont pas indépendantes mais résulte d'un même phénomène : un transfert de proton de l'un des deux composés vers l'autre. Dans **les couples acide /base** introduit par Bronsted on parle de couple acide et base conjuguée. Pour obtenir la formule brute de la base conjuguée d'un acide, il suffit de retirer H^+ à la formule brute de l'acide, pour obtenir la formule brute de l'acide, il suffit de rajouter H^+ à la formule brute de sa base conjuguée.

L'acide cède un proton, une base capture un proton

Un acide ne lâche pas spontanément son H^+ il faut qu'il y ait une base pour le récupérer.

L'acide d'un couple réagit toujours avec la base d'un autre couple (deux acides ou deux bases ne peuvent pas réagir ensemble).

Les réactions acido /basique sont exothermiques (dégagent de la chaleur). Lors des manipulations expérimentales, il y a des risques de projection d'eau lorsque celle-ci entre en ébullition.

4. Il y a des espèces ampholytes

Ce sont des espèces qui peuvent se comporter comme un acide et comme une base. (Les solutions correspondantes sont dites amphotères)

a) l'eau est un ampholyte et a la capacité de se comporter comme un acide et comme une base: autoprotolyse de l'eau :

L'eau dans le couple H_3O^+ / H_2O se comporte comme une **base**

L'eau dans le couple H_2O / OH^- se comporte comme un **acide**:

En présence d'acide sulfurique, l'eau se comporte comme une base

En présence d'acide chlorhydrique HCl, l'eau se comporte comme une base

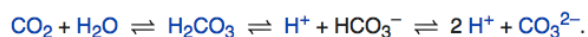
En présence de CH_3COO^- l'eau se comporte comme un acide

En présence d'acide acétique CH_3COOH , l'eau se comporte comme une base

Autre exemple : le **bicarbonate** (ou hydrogénocarbonate) est un ion polyatomique dont la formule chimique est HCO_3^- . Le bicarbonate doit son préfixe « bi » à son double caractère acido-basique (caractère ampholyte)

Il est à la fois acide et base, appartenant à deux couples acido-basiques différents. Il s'agit de la forme intermédiaire dans la double déprotonation de l'**acide carbonique H_2CO_3** : ôter le premier proton (ion H^+) de l'acide carbonique donne le bicarbonate HCO_3^- ; ôter le second proton donnera la forme carbonate ionique CO_3^{2-} .

Dans l'eau le dioxyde de carbone, l'acide carbonique, l'ion bicarbonate et l'ion carbonate sont en équilibre, en fonction du pH :



L'ajout d'un acide déplace les équilibres vers la gauche (avec, éventuellement, dégagement de dioxyde de carbone), tandis que l'ajout d'une base les déplace vers la droite (avec, éventuellement, précipitation d'un sel carbonaté).

5. Le pH Potentiel d'hydrogène

pH est un nombre sans unité pour quantifier le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse.

Pourquoi est-ce utile ? Beaucoup de réactions se font en condition acide ou basique et le chimiste par exemple doit être mesure de choisir le « bon acide » ou la « bonne base »

Le potentiel hydrogène (ou pH) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H^+ (protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium H_3O^+ .

Le pH se mesure à l'aide d'un pH mètre ou de papier pH pour obtenir une mesure entre 0 et 14 avec la position neutre à 7. Plus on tend vers 0 plus la solution est acide plus on tend vers 14 plus la solution est basique

La solution acide contient beaucoup de protons ou d'ions OXONIUM et la solution basique contient beaucoup d'ions OH^-

6. pH des acides forts et des bases fortes

Si la réaction (dissociation totale) est totale : on parle d'acide fort, en revanche, si la réaction est non totale : on parle d'acide faible

Même remarque s'applique pour les bases fortes et faibles.

Quant on a un acide fort, à l'équilibre, la dissociation est totale, il n'y a plus de AH dans la solution

Quand on a une base forte, à l'équilibre A^- va disparaître complètement de la solution

Pour calculer le pH des acides forts et bases faibles :

Deux formules à bien connaître

pH pour acide fort $pH = -\log (H_3O^+)$

La connaissance de la concentration en ion oxonium ($[H_3O^+]$) permet d'accéder à la grandeur notée pH

Exemple : Acide chlorhydrique a 10^{-3} mol/litre $pH = 3$

pH pour base forte

$pH = 14 + \log (OH^-)$

Exemple : Solution d'hydroxyde de sodium a 10^{-3} mol.l⁻¹ $pH = 14 + \log (10^{-3})$ $pH = 14-3 = 11$

7. Constant d'acidité et de basicité employé pour les acides et bases faibles

Définition de la constante d'acidité

Pour un acide faible :

Acide + $H_2O \rightleftharpoons$ Base + H_3O^+

$K_a = \frac{(base) \times (H_3O^+)}{(acide)}$

Au numérateur : nous retrouvons le produit des concentrations des produits de la réaction, au dénominateur : nous retrouvons le produit des concentrations des produits de la réaction

Remarque importante : L'eau est le solvant et donc n'apparaît jamais dans les équations

$pK_a = -\log K_a$

Pour une base faible :

Base + $H_2O \rightleftharpoons$ Acide + OH^-

Constant de basicité

$K_b = \frac{(acide) \times (OH^-)}{(base)}$

Au numérateur : nous retrouvons le produit des concentrations des produits de la réaction, au dénominateur : nous retrouvons le produit des concentrations des produits de la réaction

Remarque importante : L'eau est le solvant et donc n'apparaît jamais dans les équations

$pK_b = -\log K_b$

Cas particulier la constante de dissociation de l'eau

Les produits de cette réaction sont les ions oxoniums et hydroxydes

$K_e = K_a \times K_b = (H_3O^+) \times (OH^-) = 10^{-14}$ et $pK_e = -\log(K_e) = 14$

Constant de dissociation de l'eau est la constante de réaction associée à la réaction chimique d'autoprotolyse de l'eau. $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

La réaction de dissociation de l'eau est naturelle et spontanée ; l'eau dans sa forme moléculaire est ainsi toujours associée aux ions oxonium et hydroxyde.

Echelle des pKa

Si le pKa est égale à zero on a un acide fort ; Si pKa est égale à 14 on a base fort entre les deux on a acide et base faibles

8. pKa d'un couple acide/base

On sait que : $\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$$

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

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$$

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

C'est une notion d'espèce majoritaire est importante, nous y reviendrons lors du deuxième semestre.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$$

$$\log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})} = \text{pH} - \text{pKa}$$

$$\frac{(\text{base})}{(\text{acide})} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}}$$

$$(\text{B}) = 10^{\text{pH} - \text{pKa}} (\text{A})$$

1) $\text{pH} = \text{pKa}$ donc $10^0 = 1$ et **(B) = (A)**

2) $\text{pH} < \text{pKa}$ donc $10^{-x} < 1$ et **(B) < (A)**

3) $\text{pH} > \text{pKa}$ donc $10^{+x} > 1$ et **(B) > (A)**

pH inférieur à pKa l'espèce acide va prédominer

pH supérieur à pKa l'espèce basique va prédominer

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$$

Selon le pH quelle est l'espèce majoritaire ? car la réaction n'est pas totale

$$\text{pH} = \text{pKa} \quad \text{Si } (\text{base}) = (\text{acide}) \quad \log 1 = 0 \quad \text{et } \text{pH} = \text{pKa}$$

Si $\text{pH} < \text{pKa}$ les termes $\log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$ doit être négatif donc $(\text{acide}) > (\text{base})$ et l'acide est majoritaire

Si $\text{pH} > \text{pKa}$ les termes $\log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}$ doit être positif $\text{base} > \text{acide}$ et la base est majoritaire

9. 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 ».

Les réactions d'oxydoréduction constituent une grande famille comprenant de nombreuses réactions chimiques, puisqu'elles interviennent dans les combustions, certains dosages métallurgiques, la corrosion des métaux, l'électrochimie ou la respiration cellulaire. Ces réactions jouent en particulier un rôle fondamental en biologie, dans la transformation de l'oxygène au sein des corps vivants. Elles sont également massivement utilisées dans l'industrie à l'exemple de l'obtention de la fonte à partir de minerais composés d'oxyde de fer, par réduction, puis de fer et d'acier à partir de la fonte, par oxydation.

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

La demieéquation :

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

Un réducteur est une espèce qui va donner un ou plusieurs e^-

$Red \rightarrow Ox + n e^-$ **reaction d'oxydation** car on obtient un ox

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

On a finalement deux couples d'oxydant réducteur dans l'équation finale

Ox_1 / Red_1

Ox_2 / Red_2

$Ox_1 + n_1 e^- \rightarrow Red_1$

$Red_2 \rightarrow Ox_2 + n_2 e^-$

10. Oxydo-reduction Exemple

Soit les deux couples oxydant/réducteur :

$Cu^{2+} (aq) / Cu (s)$

$H^+ (aq) / H_2 (g)$

Cu réagit avec H^+ , on part donc de l'espèce Cu et on écrit les deux demi-équations (ou demi-réactions) qui indiquent que dans la solution de départ on aura les deux espèces Cu et H^+ (en jaune)

Equilibrer les reactions

$Cu^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow Cu (s)$

$2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$

$Cu (s) \rightarrow Cu^{2+} (aq) + 2e^-$

Additionner les deux demi-réactions en jaune:

$2H^+ (aq) + 2e^- + Cu (s) \rightarrow H_2 (g) + Cu^{2+} (aq) + 2e^-$

on obtient l'oxydo reduction entre le cuivre et l' H_2

Remarque : équilibrer l'équation finale avec les électrons

11. Quels sont les oxydants quels sont les réducteurs ?

Quelques couples avec les demi-réactions

Dans le tableau sont indiqués quelques couples avec le nom de l'oxydant et du réducteur

12. Le potentiel standard

Le potentiel standard d'oxydoréduction est une grandeur exprimée en Volts (V) associée à un couple redox.

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

Il permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox.

Par convention, on le verra, le couple H^+/H_2 est associé au potentiel $V_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$.

13. Classement des couples oxido-réducteur

On peut évaluer quantitativement chacun des couples rédox en fonction de leur pouvoir oxydo-réducteur. Il est à noter que pour un couple donné, plus son oxydant est fort, plus son conjugué à un pouvoir réducteur faible. On peut donc placer chaque couple sur une double échelle qui permet de prédire quelle sera la tendance du couple : réagir plutôt comme oxydant ou plutôt comme réducteur.

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 sur le schéma de la diapositive

14. Le potentiel de NERST

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

Soit le couple rédox $Ox1 / Red1$: $aOx1 + ne^- \rightleftharpoons bRed1$

Le potentiel d'électrode ou potentiel de Nernst est le potentiel pris par une électrode plongeant dans une solution contenant l'oxydant $Ox1$ et le réducteur $Red1$ dans des conditions quelconques.

Le potentiel de Nernst est calculé par la formule indiquée dans la diapositive.

E^0 est le potentiel standard, il est trouvé dans les tables.

15. Reconnaître 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 ($Na^+ (aq)$ $Cl^- (aq)$) et hypochlorite de sodium ($Na^+ (aq)$, $ClO^- (aq)$). Ses propriétés désinfectantes et blanchissantes sont dues aux propriétés oxydantes de l'ion hypochlorite $ClO^- (aq)$

La production d'énergie dans les cellules sous forme d'ATP s'explique pour des transformations chimiques en chaîne, où interviennent des couples oxydant : réducteur tels que $O_2(g) / H_2O(l)$ 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.

Le corps humain se sert également des réactions d'oxydoréduction pour des processus de biosynthèse telle la biosynthèse des acides gras, la chaîne respiratoire mitochondriale ou la néoglucogénèse. Les couples les plus utilisés sont les suivants :

$NAD^+ / NADH, H^+$

$NADP^+ / NADPH$

$FAD / FADH_2$

16. Spectroscopie, spectre des ondes électromagnétiques

On considère Isaac Newton comme le fondateur de la spectroscopie, car il est le premier à avoir compris que le spectre de la lumière blanche obtenu par un prisme (décomposition de la lumière de couleurs différentes) est due à la nature de la lumière et non du prisme.

La spectroscopie caractérise l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière et permet ainsi d'analyser la composition fine chimique de cette matière. Il y a la spectroscopie moléculaire..

Rayonnement électromagnétique peut être dans le domaine UV, visible ou autre avec la matière.

Les ondes électromagnétiques sont caractérisées par une composante magnétique et électromagnétique.

Le rayonnement auquel on s'intéresse pour analyser les protéines est celui du visible et des rayonnements visibles et des UVs

UV-. Les rayonnements visibles se situent entre 400 nm et 745 nm

En ce qui concerne le rayonnement UV (400 à 10 nm), ce sont des rayonnements situés entre celles de la lumière visible et celle des rayons X.

Ils ont été découverts par le physicien Ritter en 1801 après leur action chimique sur le chlorure d'Argent. On peut les classer en 3 gammes : Les UV-A ayant une longueur d'onde de 400 à 315 nm, les UV-B de longueur d'onde s/ 315 à 280 nm pis les UV-C de longueurs d'ondes : 280 à 10 nm.

Les UV-C sont théoriquement les plus dangereux, mais ils sont totalement filtrés par la couche d'ozone ainsi ils n'ont pas d'effet sur la faune et la flore.

17. Spectre des ondes électromagnétiques

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. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert

Définition de l'absorbance (ou densité optique DO) Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de la lumière est absorbée. L'intensité I_t de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . L'absorbance est définie comme **$A = \log(I_0/I_t)$**

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La loi de Beer-Lambert

La relation 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 .

Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

La loi de Beer-Lambert est additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances. Pour i espèces! absorbantes : $A_\lambda = \sum_i (\epsilon_{\lambda,i} l c_i)$

EXEMPLE : les valeurs de ϵ_λ caractéristiques des molécules utilisées pour des marquage en fluorescence sont généralement de l'ordre de 10.000 pour la longueur d'onde d'absorption maximale. Ainsi pour une solution de ce type de molécule, une OD égale à 0,1 (soit 1% d'absorption de la lumière incidente) mesurées sur une cuve de parcours 1cm correspond à une concentration de la solution de l'ordre de (0,1/10.000) soit 10^{-5} M.

18. 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 par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I_t de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée.

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. Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'ondes comprises entre deux valeurs choisies par l'utilisateur.

Cuves Les cuves couramment utilisées peuvent recevoir des volumes de 1 à 3mL, et présentent un trajet optique de 1cm. Pour travailler dans le visible (ex. à 500nm), on utilise des cuves en verre ou en plastique jetable. Par contre, pour travailler dans l'UV (ex. à 260nm ou 280nm), il faut utiliser des cuves en quartz, car le verre ou le plastique ne laissent pas passer ces longueurs d'ondes. «!Faire le zéro!» (ou «!faire le blanc!») Comme les absorbances sont des valeurs additives, pour mesurer l'absorbance d'une espèce A dans une solution B, on commence par mesurer l'absorbance de B et on règle le spectrophotomètre pour y attribuer la valeur 0.

19. Absorption et émission quantique

$$E_n = -13.6 \text{ eV}/n^2$$

n est un nombre entier strictement positif, associé à l'énergie correspondant $n=1$ est l'état de plus basse énergie nommé **état fondamental**. Les autres sont appelés **états excités**. Sur le schéma à gauche, on voit bien les différents niveaux. Sur le schéma l'énergie nulle est celle de l'état où le proton et l'électron sont au repos et ne sont pas liés. (hydrogène ionisé)

À droite, on a représenté par un nuage de points la densité de probabilité de l'électron dans l'atome d'hydrogène, pour l'état fondamental. En un lieu donné, plus il y a de points, plus on a de chance d'y trouver l'électron. Remarquez la différence d'avec le modèle planétaire de Rutherford. Le proton, invisible, est au centre du nuage.

Pour rappel, l'électronvolt est une unité d'énergie adaptée à la physique de l'atome, définie comme $1 \text{ eV} = eJ$, avec e la valeur de la charge électrique élémentaire, donc $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

L'énergie d'un l'atome peut changer, via des **transitions électroniques**. Concrètement, cela concerne (au moins) **un de ses électrons, qui effectue une transition d'un état d'énergie à un autre**. Dans le cadre d'une **interaction lumière/matière**, ces transitions font intervenir des particules lumineuses, les **photons**.

20. Absorption

Un électron est dans un état d'énergie, nommé ici E_1 . Si un photon lui apporte exactement l'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ correspondant à la différence d'énergie avec un état E_2 , alors **le photon est absorbé** par l'atome, et **l'électron effectue une transition $E_1 \rightarrow E_2$** . La transition doit se faire « en un coup », c'est à dire qu'avec un seul photon en même temps.

Si l'énergie du photon est suffisante, il peut **ioniser l'atome**, en amenant l'électron dans le continuum des états non liés. Une part de l'énergie du photon sert ainsi à ioniser l'atome, **l'énergie restante est emportée par l'électron sous forme d'énergie cinétique**.

Emission spontanée

Quand un électron est dans un état excité, E_2 dans notre exemple, il peut **effectuer une transition vers un état de plus basse énergie**. Dans le cas d'une transition dite **radiative**, un **photon est émis**, emportant l'excédent d'énergie, c'est à dire l'écart $\Delta E = E_2 - E_1$ entre les deux états. Comme son nom l'indique, cette émission se fait **spontanément**, sans

intervention extérieure sur l'atome, **de manière aléatoire**. Le photon est également émis selon une direction aléatoire.

21. FRET

FRET pour Förster ou Fluorescence Resonance Energy Transfer (Förster, 1948).

Le FRET est une technique qui permet de détecter la proximité de deux molécules fluorescentes. La première, (dite le "donneur"), est excitée par une longueur d'onde λ_1 (dans l'UV, par exemple). Le donneur va libérer des photons de longueur d'onde λ_2 (dans le bleu, par exemple), qu'on peut détecter. Il peut aussi transférer par résonance une partie de son énergie d'excitation à la seconde molécule fluorescente (le "receveur") qui libérera aussi des photons, mais à une longueur d'onde qui lui est propre, λ_3 (dans le jaune, par exemple). Puisqu'il y a transfert d'énergie entre le donneur et le receveur (et que rien ne se perd, rien ne se crée), plus le transfert d'énergie est efficace et plus le receveur émet de photons par rapport au donneur.

Si l'accepteur est fluorescent, il y a transfert d'énergie de fluorescence par résonance qui correspond à un transfert d'énergie entre un donneur fluorescent dans son état excité, à un composé excitable, l'accepteur, par une interaction dipole-dipole non radiative.

Conditions

Un donneur fluorescent de durée de vie suffisamment longue

le transfert ne doit pas inclure de résorption effective de la lumière par l'accepteur

le spectre d'émission de la molécule « donneur » doit recouvrir le spectre d'excitation de la molécule « accepteur »

la distance entre le donneur et l'accepteur est faible (1 à 10 nm)