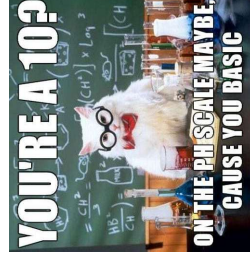


Chimie, chap 2- EQUILIBRE ACIDE-BASE ET pH D'UNE SOLUTION



A- pH d'une solution

Définition, autoprotolyse, domaine de pH

B- Acide et base de Brønsted

Définition (Brønsted), acide fort, base forte, couple acide faible/base faible

Réactions sur l'eau, K_a , pK_a

Cas de l'eau, couples H^+/H_2O et H_2O/OH^-

Echelle de pK_a

Exemples usuels et réactions sur l'eau

C- Diagramme de prédominance (DP)

Définition et construction pour un monoacide

Polyacide, couples successifs

Cas particulier des acides aminés : amphion ou zwitterion

Répartition de H^+ et HO^- en fonction du pH

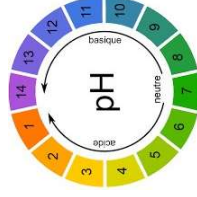
Diagramme de répartition des espèces conjuguées

D- Réaction acidobasique

Définition, constante d'équilibre

Utilisation des DP pour prévoir les réactions et l'état final

E- Solution tampon



A noter :

Les équilibres acidobasiques sont toujours très rapides.

On peut considérer que l'équilibre est quasiment atteint instantanément. $[acide\ ou\ base] = [acide\ ou\ base]_{eq}$

1

A- pH d'une solution

1-Définition

Définition du pH : $pH = - \log (activité\ de\ H^+)$

Notation simplifiée :



Cadre des solutions diluées, avec concentration en mol/L : $pH = - \log [H^+] =$

Ne pas utiliser cette formule pour des concentrations fortes, supérieures à 1 mol/L

2- Les ions de l'eau, autoprotolyse

Autoprotolyse :

La constante d'équilibre de cette réaction est le produit ionique :

On définit $pK_e =$

Valeur à 25°C : $pK_e = 14$

$K_e =$

Les concentrations de H_3O^+ et HO^- sont donc liées en solution

Expression en fonction du pH : $[H_3O^+] =$ $[HO^-] =$

Exemple

si $pH = 2$

si $pH = 10$

2

3- Domaine de pH en solution

On rappelle que l'activité d'une espèce est dans l'intervalle

La valeur maximale de l'activité de H_3O^+ est alors pH =
La valeur maximale de l'activité de HO^- est alors pH =

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ alors pH =

D'où le domaine de pH

B- Acide et base de Brönsted

1- Définition de Brönsted

Définition générale, pour un solvant quelconque

Acide = espèce capable de libérer H^+ , = **donneur de proton**

Base = espèce capable de capter H^+ , = **accepteur de proton**

En solution aqueuse

Acide = espèce qui donne H^+ , forme H_3O^+ avec une molécule d'eau

Base = espèce qui capte H^+ , forme HO^- avec une molécule d'eau

3

Réaction acidobasique : échange de proton entre un acide et une base

2- Acide fort, base forte

□ Un acide est fort s'il réagit totalement avec l'eau pour former H_3O^+

Exemples : *HCl (acide chlorhydrique), HNO_3 (acide nitrique)*
réaction : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

□ Une base est forte si elle réagit totalement avec l'eau pour former HO^-

Exemples : *NaOH (hydroxyde de sodium), CH_3O^- (méthanolate), NH_2^- (amide)*

réactions : $\text{NaOH} \rightarrow$

ou $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

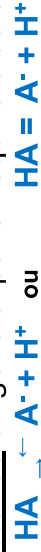
ou

3- Couple acidobasique, en cas d'équilibre dans l'eau

Si la réaction d'une espèce avec l'eau est un équilibre, on a un couple acidobasique
On définit un couple (acide faible)/(base faible) : HA/A^- (ou HA^+/A). Les deux espèces
d'un couple sont conjuguées, l'une (au moins) est forcément chargée.

Exemples : *$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; HClO/ClO^- etc...*

Un couple est caractérisé en général par un équilibre de dissociation de l'acide :



4

❑ Réaction d'un acide faible sur l'eau



On appelle constante d'acidité et on note **Ka** la constante de cet équilibre.

Ka =

En solution diluée :

Ka =

on pose

pKa =

↔

Ka =

On déduit

log Ka =

Cette relation peut alors s'écrire aussi sous forme log :

= relation de Henderson

La valeur de **pKa** permet de comparer les acides et les bases :

- Un acide est d'autant **plus fort (moins faible)** qu'il est dissocié (**Ka** grand ou **pKa** petit)
 - Une base est d'autant **plus forte** que l'acide conjugué est faible (**Ka** petit ou **pKa** grand)
- Attention, dans tous les cas c'est un acide « faible » et une base « faible »

5

❑ Réaction d'une base faible sur l'eau

Comme l'acide faible, la base faible **A⁻** réagit sur l'eau selon :

La constante de cette réaction s'écrit

K =

Elle peut se déterminer (à retrouver) facilement avec **Ka** et **Ke** :

❑ Ampholyte

On appelle ampholyte (ou espèce amphotère) une espèce qui est à la fois un acide et une base (dans deux couples différents)

Exemple de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. C'est un diacide faible avec $\text{pKa}_1=1,3$ et $\text{pKa}_2=4,3$. Donner ses espèces conjuguées. Identifier l'espèce amphotère, écrire les réactions possibles de cette espèce avec l'eau et donner leurs constantes.

6

3- Propriétés acidobasiques de l'eau

L'eau est un solvant qui a lui-même des propriétés acidobasiques. H_2O est

- une base dans le couple (1) $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
- un acide dans le couple (2) $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$

L'eau est donc un solvant amphotère, H_3O^+ est son acide conjugué, HO^- sa base conjuguée,

(1) est caractérisé par :

, de constante $K_{a1} =$

(2) est caractérisé par :

, de constante $K_{a2} =$

D'où :

et

$$\begin{aligned} \text{pKa} (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) &= \text{à toute } T \\ \text{pKa} (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) &= (= 14 \text{ à } T=25^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

La réaction $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est un échange de proton entre l'acide et la base

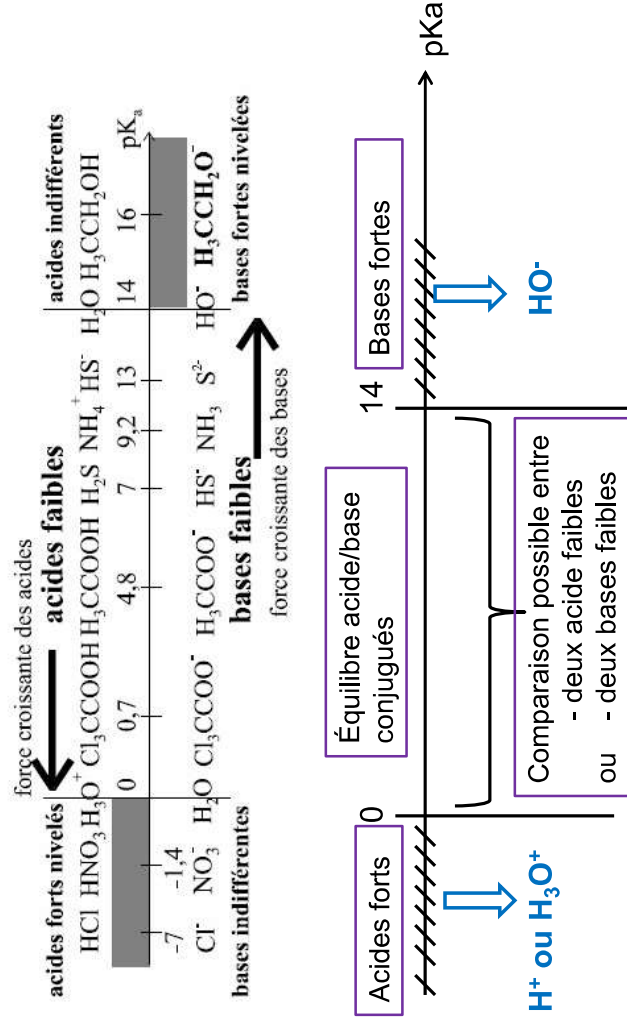
La réaction $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{HO}^-$ est un échange de proton entre l'acide et la base

A noter pour la chimie organique future

Un acide fort est en réalité un acide *plus fort* que H_3O^+ il possède un **pKa** extrapolé inférieur à 0 (ex : **pKa = -3 pour HCl/Cl⁻**). De même, une base forte est en réalité une base *plus forte* que HO^- . Une base forte possède un **pKa** extrapolé supérieur à pKe (**pKa = 16 pour CH₃OH/CH₃O⁻**). L'eau (en large excès) **nivelle ces espèces** en déplaçant totalement l'équilibre qui peut exister dans d'autres solvants.

4- Echelle de pKa dans l'eau

On peut reporter les couples sur une même échelle de pKa, pour les comparer



A noter :

- > **l'eau est** un acide mais c'est **le plus faible des acides** (avec **pKa = 14 = maximum**)
- > **l'eau est** une base mais c'est **la plus faible des bases** (avec **pKa = 0 = minimum**)



En solution aqueuse, $0 < pK_a < pK_e$ ($0 < pK_a < 14$)
Ne jamais écrire « [HCl] » ou « [NaOH] », ça n'a pas de sens !!!

Les acides forts n'existent pas dans l'eau, ils sont tous remplacés par H_3O^+
Les bases fortes n'existent pas dans l'eau, elles sont toutes remplacées par HO^-

*Il est très important de **bien identifier** dès le départ la nature forte ou faible d'un acide ou d'une base dans un exercice. Comment faire?*

- **Regarder la liste des données fournies** : s'il y a une valeur de pK_a , c'est donc un acide faible/base faible. Ecrire les K_a en fonction des concentrations à l'équilibre.
- Si l'énoncé indique en clair qu'une espèce est un acide fort, la remplacer immédiatement par $H^+_{(aq)}$ ou H_3O^+ .
- Si l'énoncé indique en clair que c'est une base forte, remplacer immédiatement cette espèce par HO^- .
- Il faut connaître certaines espèces courantes, en particulier
 - Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (= soude) est LA BASE FORTE à connaître. L'ion Na^+ est spectateur (= contre ion)
 - Une solution d'acide chlorhydrique HCl correspond à un acide fort. L'ion Cl^- est spectateur (= contre ion).

9

5- Exemples usuels à connaître et réaction sur l'eau

Donner la formule chimique, le caractère et la réaction sur l'eau des espèces suivantes

- Acide nitrique
- Acide chlorhydrique
- Acide sulfurique
- Acide phosphorique
- Acide éthanóïque
- Dioxyde de carbone aqueux
- Ion hydrogénocarbonate
- Ion carbonate
- Ammoniac
- Soude
- Potasse

10

Attention, quand un énoncé indique une concentration, c'est celle mise en jeu en préparant la solution et pas la concentration à l'équilibre.

- *Ex : la « solution de NaOH à $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$ » contient :*

Pour une espèce en solution, la valeur du pH permet de connaître la nature acidobasique de l'espèce

- *On considère différentes solutions contenant une espèce acidobasique « X » de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Quelle est la nature de X si :*

1. $\text{pH} = 2$

2. $\text{pH} = 12$

3. $\text{pH} = 4$

4. $\text{pH} = 10$

5. $\text{pH} = 7$

11

- *Pour un acide faible HA_1 de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$, on trouve un $\text{pH}_1 = 3,5$ alors que pour un acide HA_2 à la même concentration, on a un $\text{pH}_2 = 4,6$.*

1. *Comparer les constantes d'acidités. Quel acide est le plus dissocié?*
2. *Calculer les deux pK_a*
3. *Calculer le pourcentage d'acide HA_1 dissocié*
4. *Même question pour HA_2 . Commenter*

12

C- Prédominance

1-Diagramme de prédominance pour un mono-acide

A partir de K_a , on a isolé l'expression du pH :

$$\log K_a = \log \left[\frac{[A^-]}{[AH]} \right] + \log [H^+] \Leftrightarrow \log \left[\frac{[A^-]}{[AH]} \right] = \text{pH} - \text{p}K_a$$

On peut donc écrire $\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{pH} - \text{p}K_a$

=> **les proportions** des deux espèces conjuguées ne **dépendent que du pH**

- Si pH augmente, le rapport $\frac{[A^-]}{[HA]}$, il y a de plus en plus de forme
- Si pH diminue, le rapport $\frac{[A^-]}{[HA]}$, il y a de plus en plus de forme

- Indiquer pour quelle valeur de pH on a :
 - Autant de A^- que de HA?
 - 1000 fois plus de base que d'acide conjugué?
 - 100 fois plus d'acide que de base conjuguée?

13

On va maintenant chercher quelle(s) espèce(s) sont effectivement à prendre en compte dans une solution selon le pH.

Soit un couple **HA/A⁻** : On dit que :

- HA est l'espèce prédominante si $[HA] > [A^-]$ (1)
- A⁻ est l'espèce prédominante si $[HA] < [A^-]$ (2)
- HA est l'espèce prépondérante (= ultra-majoritaire) si $[HA] >> [A^-]$ (3) (A⁻ est alors une espèce négligeable)
- A⁻ est l'espèce prépondérante si $[A^-] >> [HA]$ (4) (HA est alors une espèce négligeable)

Les conditions précédentes donnent un intervalle de pH (à retrouver) :

L'acide prédomine $\Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_a$

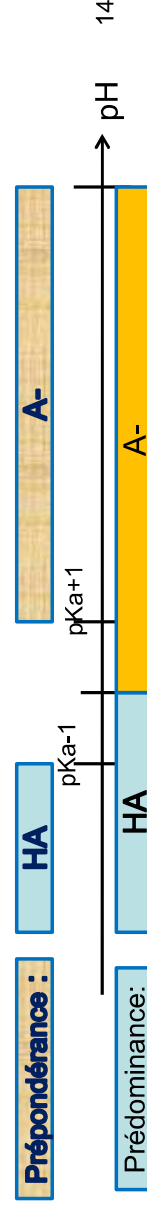
La base prédomine $\Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a$

$$[HA] = [A^-] \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$$

L'acide est prépondérant (avec $1 < 10$) : $\Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_a - 1$

La base est prépondérante (avec $1 < 10$) : $\Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$

A retenir : Le diagramme de prédominance D.P. qui résume tout ça :



Donner le DP pour les couples suivants

- $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pKa} = 4.8$

_____ → pH

- $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, $\text{pKa} = 9.2$

_____ → pH

2- Diagramme de prédominance pour un polyacide

Dans ce cas, il y a plusieurs couples successifs. Les pKa des couples successifs sont toujours dans l'ordre croissant (admis)

Pour un diacide H_2A

Couple 1 : $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-$

$\text{Ka}_1 =$

Couple 2 : $\text{HA}^- / \text{A}^{2-}$

$\text{Ka}_2 =$

$$\text{pKa}_1 < \text{pKa}_2$$

Il suffit donc de mettre bout à bout les D.P. de chaque couple pour obtenir un D.P. global

_____ → pH

15

Exemples

- Acide oxalique HOOC-COOH , noté H_2B , $\text{pKa}_1 = 1.2$ et $\text{pKa}_2 = 4.3$
- Acide phosphorique, triacide H_3PO_4 $\text{pKa}_1 = 2.1$; $\text{pKa}_2 = 7.2$ et $\text{pKa}_3 = 12.3$

_____ → pH

_____ → pH

3- Cas particulier des acides aminés (les préférés des BCPST!)

Les acides aminés interviennent dans deux couples.

On donne souvent la formule topologique sans charge, comme pour la glycine ci-dessous
 $\text{pKa}_1 = 2.4$ et $\text{pKa}_2 = 9.7$

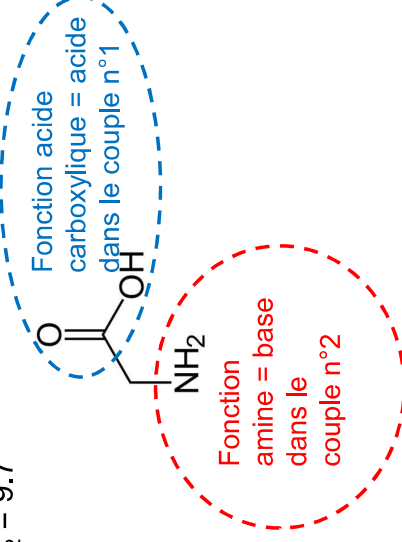


Diagramme de prédominance et formule de la glycine en solution selon le pH :

_____ → pH

Que peut-on dire de la formule sans charge?

Sous quelle forme est la glycine en solution pour les pH des milieux biologiques?

En général, pour les acides aminés, on aura donc :

- Une forme diacide, chargée positivement notée H_2A^+
- Une forme amphotère, globalement neutre, mais qui fait apparaître deux charges opposées. S'appelle un **amphion** ou un **zwitterion**, notée HA^+ ou **HA**
- Une forme dibase, chargée négativement, notée A^-

On appelle **point isoélectrique PI** le pH pour lequel la proportion de forme neutre est maximale. Quelle est sa valeur en fonction des deux pK_a ?

$$\text{PI} =$$

_____ → pH

17

4- Cas des ions issus de l'eau, H_3O^+ et HO^-

D'après les notions précédentes, on peut voir que H_2O est dans tous les cas l'espèce majoritaire devant H_3O^+ et HO^- (*scoop du jour : dans l'eau, il y a essentiellement... de l'eau !!*) On peut chercher selon le pH, lequel des deux ions prédomine.

On rappelle $K_e = [\text{H}^+].[\text{HO}^-] = 10^{-14}$

$$\text{On a donc } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

Donner les conditions sur le pH pour que :

- $[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] \Leftrightarrow$
- $[\text{H}^+] \gg [\text{HO}^-]$, par ex $[\text{H}^+] > 10. [\text{HO}^-] \Leftrightarrow$
- $[\text{H}^+] \ll [\text{HO}^-]$, par ex $10 [\text{H}^+] < [\text{HO}^-] \Leftrightarrow$

D'où le diagramme _____ → pH

A noter : le seul domaine de pH où on doit tenir compte simultanément des deux ions est entre 6,5 et 7,5. Et dans ce domaine, il est très probable que leurs concentration est alors négligeable devant d'autres espèces.

18

5- Diagramme de répartition ou de distribution des espèces conjuguées

Il s'agit ici de regarder plus précisément les proportions des espèces en traçant les % des espèces conjuguées en fonction du pH.

a) *Cas d'un monoacide, proportions des espèces conjuguées pour un monoacide*

Couple **HA** / **A⁻**. On peut définir

- x = fraction de la forme acide. $x =$
- y = fraction de la forme basique. $y =$
- Relation : $x + y =$

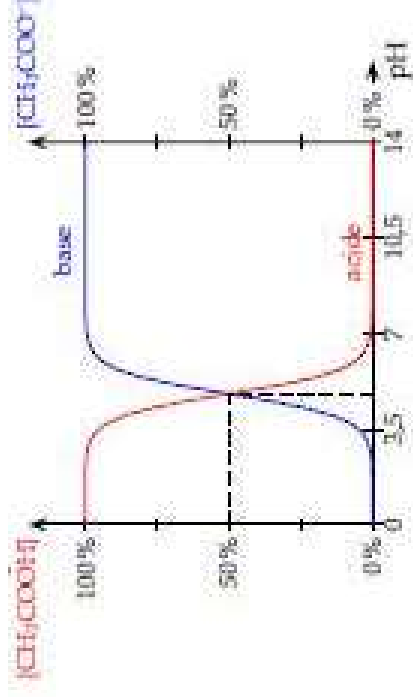
$$\text{Outil : } K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[A^-]h}{[HA]}$$

Les pourcentages sont :

19

diagramme de répartition pour un monoacide

exemple de l'acide éthanioïque



Tous les monoacides ont ce type de diagramme de répartition.

Les deux espèces conjuguées sont simultanément présentes en solution en quantités similaire seulement si

$$\mathbf{pKa - 1 < pH < pKa + 1}$$

En dehors de cette zone, on ne prend en compte qu'une seule des espèces

Le problème est plus délicat pour un polyacide, tout dépend des écarts entre les **pKa** successifs.

20

b) Cas d'un diacide

Pour un diacide, il y a 3 espèces conjuguées et deux couples. Par ex :

Couple 1 : H_2A / HA^- $K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$ (1)

Couple 2 : HA^- / A^{2-} $K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$ (2)

• x = fraction de la forme diacide x =

• y = fraction de la forme amphotère y =

• z = fraction de la forme dibase z =

• Relation : x + y + z =

21

■ Diacide H_2A , deux pK_a ($pK1$ et $pK2$) trois espèces conjuguées (H_2A , HA^- et A^{2-})

diagramme de répartition d'un diacide: $pK1 = 4$; $pK2 = 8$

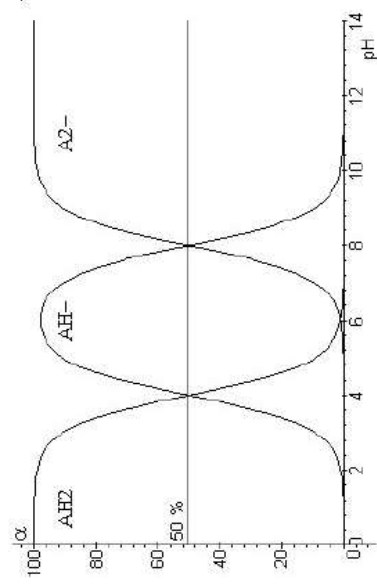


diagramme de répartition d'un diacide: $pK1 = 4$; $pK2 = 6$

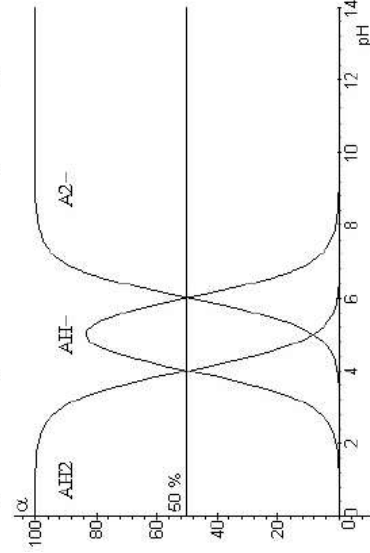
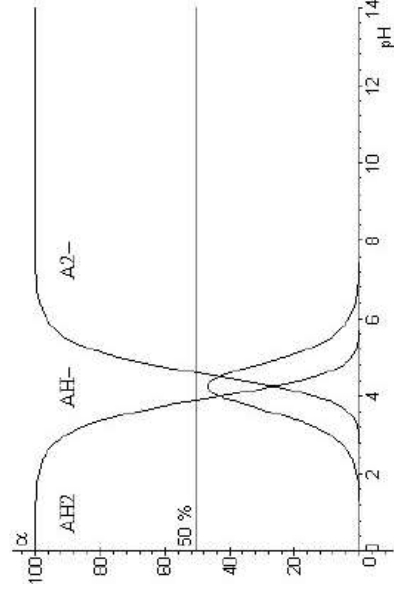


diagramme de répartition d'un diacide: $pK1 = 4$; $pK2 = 4.5$



22

■ exemple des espèces carbonatées

Le carbonate CO_3^{2-} est une dibase.

Le diacide correspondant « H_2CO_3 » ($= \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) est du dioxyde de carbone dissous (acide carbonique), l'amphotère HCO_3^- est l'ion hydrogénocarbonate (ou bicarbonate)

- Pour $\text{pH} < 5,4$ l'espèce prépondérante est le CO_2 (boissons gazeuses)
- Pour $\text{pH} = 6,4 = \text{pK}_1$ (point 1) on a $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-]$
- Pour $\text{pH} = 10,4 = \text{pK}_2$ (point 2) on a $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$

■ exemple de l'acide citrique

L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide noté H_3A . Les trois pK_a sont proches, ce qui donne le diagramme ci-contre.

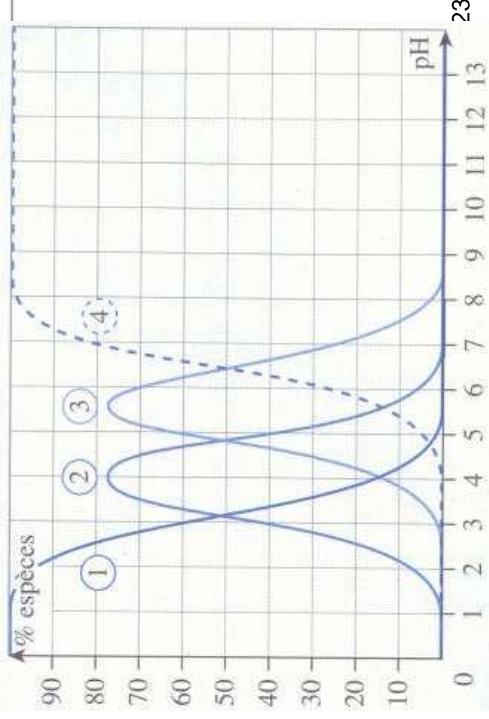
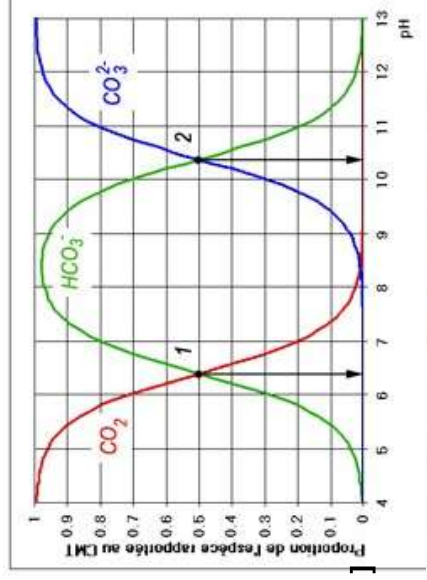
Identifier les pK_a .

Quelles sont les espèces à prendre en compte à :

$\text{pH} = 2$?

$\text{pH} = 4$?

$\text{pH} = 7$?



D- Réaction acido-basique

1-Définition et constante d'équilibre

On considère deux couples acidobasiques :

➤ Couple 1 HA_1/A_1^- associé à pK_{a1} $\text{K}_{a1} =$

➤ Couple 2 HA_2/A_2^- associé à pK_{a2} $\text{K}_{a2} =$

L'acide 1 peut réagir sur la base 2 selon :

La constante **K** de réaction s'exprime grâce aux K_a :

2- Réaction quantitative ou peu avancée?

Le calcul de la constante de réaction permet de prévoir :

- $\text{K} > 1$ si
- $\text{K} > 100$ si
- $\text{K} < 1/100$ si

Avec les diagrammes de prédominance, on peut illustrer :

- *Ecrire la réaction, calculer sa constante et donner l'état final du système si on mélange $V_1=100$ mL d'une solution d'acide méthanoïque HCOOH à $c_1=0,1$ mol/L et $V_2=50$ mL d'une solution d'ammoniac NH_3 à $c_2=0,1$ mol/L. On donne $pK_{a_1} = 4.8$ et $pK_{a_2}=9.2$*

25

E- Solution tampon

1-Définition

On appelle **solution tampon** une solution dont le pH varie peu

- par dilution
- par ajout modéré d'acide ou de base

Intérêt : sert à maintenir la valeur du pH

Attention, en toute rigueur, un ajout d'acide fait évidemment toujours diminuer le pH comme un ajout de base le fait augmenter. Tout est donc dans la « modération »
Beaucoup de milieux sont en pratique tamponnés, en particulier les milieux biologiques.

Aspect pratique : si un énoncé indique un milieu tamponné, ça signifie que le pH est maintenu constant (per des espèces chimiques non explicitées). Dans un tableau d'avancement, $[\text{H}^+]_{\text{final}} = [\text{H}^+]_{\text{initial}}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{final}} = [\text{HO}^-]_{\text{initial}}$

2- Exemple de préparation

On peut simplement préparer un mélange d'acide **HA** de concentration c_A et de sa base conjuguée **A⁻** de concentration c_B . Le pH est alors :

Voir dans quelle mesure ce mélange est une solution tampon

26