

Réactions acido-basiques



COUPLE ACIDE-BASE

C.2.2 Applications aux transformations modélisées par des réactions acide-base

Les notions et les méthodes introduites dans la partie précédente sont réinvesties pour l'étude de transformations modélisées par des réactions acide-base. À cette occasion, des outils graphiques (diagrammes de prédominance et de distribution des espèces) sont introduits pour faciliter la modélisation d'une transformation, valider la détermination d'une composition à l'état final ou interpréter une courbe de suivi de titrage acido-basique.

La détermination analytique de la composition à l'état final est limitée à des transformations modélisées par une unique réaction chimique. La détermination de l'état final d'un système peut permettre d'accéder à une valeur de pH final qui peut être confrontée à une mesure de pH pour valider le modèle de réaction choisie. Aucune formule de calcul de pH n'est exigible. L'étude théorique des titrages acido-basiques n'est pas exigible, les courbes de suivi pH-métriques et conductimétriques étant analysées au moyen de diagrammes de prédominance et/ou de distribution des espèces.

En vue de faciliter l'appropriation des modèles proposés, le professeur utilise, et met à disposition des étudiants, des simulations obtenues à l'aide d'un langage de programmation. Ces simulations peuvent servir à illustrer le rôle de la constante d'acidité K_a et de la concentration initiale sur le taux d'avancement de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, mais également à tester la pertinence de la modélisation d'une transformation par une unique réaction chimique en comparant l'état final obtenu avec une ou avec deux réactions chimiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Couple acide-base. Constante d'acidité K_a d'un couple, constantes d'acidité des deux couples acide-base de l'eau.</p>	<p>Reconnaître un couple acide-base. Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.</p>
<p>pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation. Application aux acides aminés, point isoélectrique.</p>	<p>Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance. Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, et déterminer la valeur du point isoélectrique d'un acide aminé.</p>
<p>Réaction acide-base; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu.</p>	<p>Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.</p>
<p>Mise en solution et réaction d'un acide ou d'une base dans l'eau, modèle des acides et bases forts, des acides et bases faibles. Exemples usuels d'acides et de bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, éthanoïque, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogéné-carbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.</p>	<p>Identifier le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base à partir d'informations fournies (pH d'une solution de concentration donnée, espèces présentes dans l'état final, constante d'acidité K_a). Citer l'influence de la constante d'acidité K_a et de la concentration de l'acide ou de la base sur le taux d'avancement de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.</p>

<p>Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</p>	<p>Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse. Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires. Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'hypothèses adaptées. Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</p>
<p>Solutions tampons.</p>	<p>Citer les propriétés d'une solution tampon et les relier à sa composition. Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques et géologiques.</p>

Couples acido-basiques en solution aqueuse

Notion d'acide et de base de Brønsted-Lowry
(1923)

- Un acide de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.

- Une base de Brønsted est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

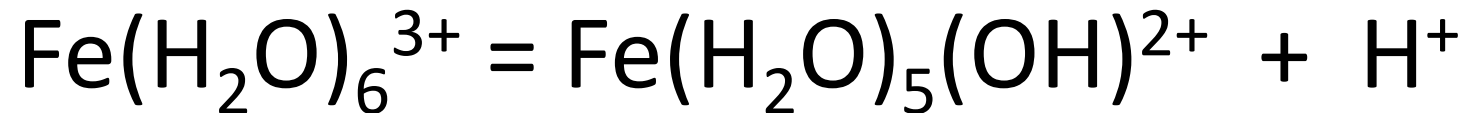


Joannes Brønsted
1879-1947
Chimiste danois

Dans toute la suite,
le solvant sera l'eau:

$A_{i(aq)}$ sera écrit A_i .

Equation générale

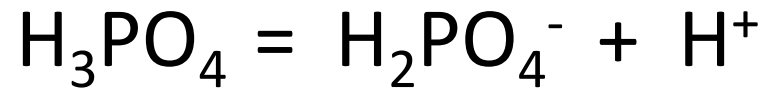


A chaque acide correspond sa base conjuguée et inversement.

On parle alors de **couple acido-basique**.

Ex : CH_3COOH/CH_3COO^- ou NH_4^+/NH_3 .

- Les monoacides et monobases ne peuvent échanger qu'un seul proton (CH_3COOH ou NH_3)
- Les polyacides ou polybases peuvent échanger plusieurs protons (H_3PO_4 ou S^{2-})



- Les ampholytes peuvent jouer à la fois le rôle d'acide et de base (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HS^- , H_2O).



Les couples de l'eau

L'eau est un ampholyte. C'est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

Les équations correspondantes sont donc :

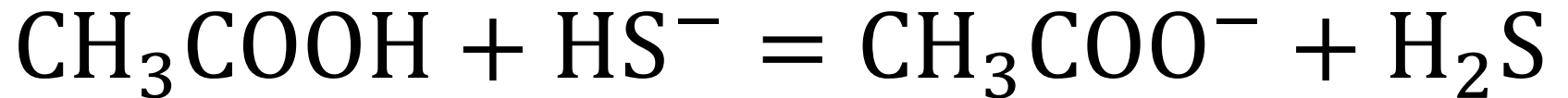


La réaction acido-basique

En solution aqueuse, le proton, trop réactif, n'existe pas sous forme libre ; il s'associe avec une espèce accepteuse de proton (basique).

Toute réaction acido-basique sera ainsi une réaction d'échange de proton (particule échangée) entre le donneur de proton d'un couple (acide) et l'accepteur de proton d'un autre couple (base).

L'équation-bilan suivante :



traduit le fait que CH_3COOH a cédé un proton, qui a été capté par HS^-

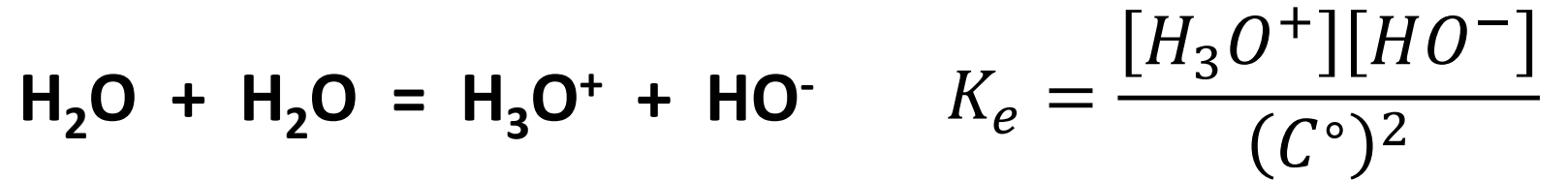
Autoprotolyse de l'eau

Mesure de conductivité d'eau très pure, conductivité non nulle:

$$\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

⇒ Existence d'espèces chargées en solution puisque la molécule d'eau est neutre.

Autoprotolyse de l'eau : quelques molécules d'eau réagissent en tant qu'ampholytes entre elles :



On définit la constante d'équilibre (K_e = produit ionique de l'eau).

La très faible valeur de la conductivité σ montre que l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche.

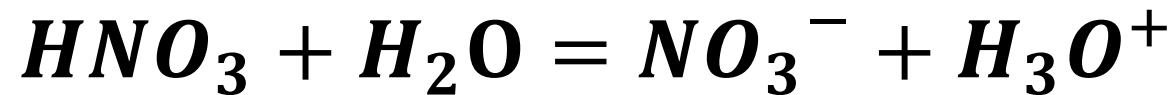
A $T = 298 \text{ K}$, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans l'eau, cette réaction a toujours lieu.

Force des acides et des bases

On appelle acide (ou base) forte tout acide (ou base) dont la réaction sur l'eau est totale.

- **Acides forts** : mis en solution dans l'eau, ils se transforment intégralement en leur base conjuguée. C'est le cas de l'acide nitrique :

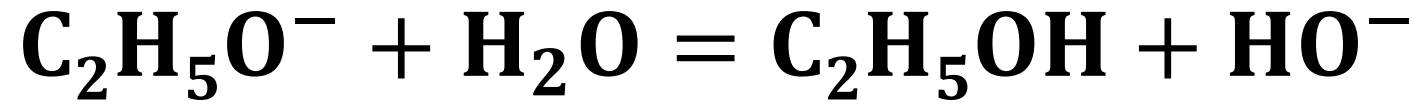


Chlorure d'hydrogène (HCl), bromure d'hydrogène (HBr), iodure d'hydrogène (HI), acide sulfurique (H₂SO₄) par exemple...

La mise en solution de tels acides conduit à une solution aqueuse contenant le cation oxonium H₃O⁺.

H₃O⁺ est l'acide le plus fort pouvant exister en solution aqueuse.

- **Bases fortes** : transformation intégrale en leur acide conjugué dans l'eau. C'est le cas de l'anion éthanolate :



La mise en solution des bases fortes conduit à une solution aqueuse contenant l'ion hydroxyde HO^- .

HO^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

La base conjuguée d'un acide fort ou l'acide conjugué d'une base forte n'ont par conséquent pas de propriétés acido-basiques ; ils sont dits indifférents dans l'eau. L'ion nitrate est une base indifférente dans l'eau, et l'éthanol est un acide indifférent dans l'eau.

On appelle **acide (ou base) faible** tout acide (ou base) dont la réaction sur l'eau n'est que partielle.

On obtient alors des **équilibres**.

Acide faible :



K_a est appelée constante d'acidité du couple AH/A⁻ dans l'eau.

Elle ne dépend que de la température et est caractéristique de ce couple.

On définit : $pK_a = -\log K_a$

Définition de l'opérateur « p » :

Afin de manipuler plus facilement des nombres en puissance de 10, on utilise le logarithme décimal.

En fait, en chimie on préfère utiliser l'opposé du logarithme décimal (cologarithme) :

Pour une grandeur sans dimension X , on note la grandeur pX sans dimension définie par $pX = -\log_{10} X$

Base faible :



K_b est appelée constante de basicité du couple AH/A⁻ dans l'eau.

**Elle ne dépend que de la température
et est caractéristique de ce couple.**

$$pK_b = -\log K_b$$

K_a et K_b ne sont pas des constantes indépendantes :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{(C^\circ)^2} = K_e$$

Donc en définissant $pK_e = -\log K_e$, on obtient :

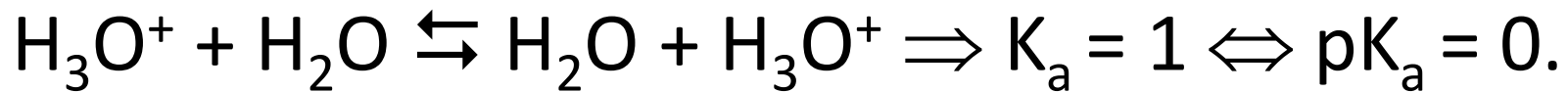
$$**pK_a + pK_b = pK_e = 14,0 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}**$$

Echelle d'acidité

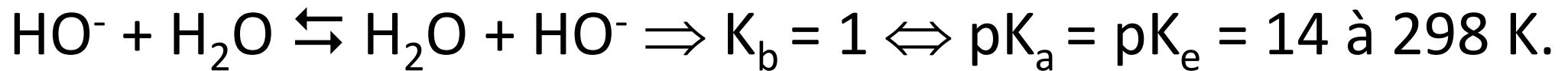
Limitation dans l'eau : les couples de l'eau

On ne peut pas avoir, dans un solvant donné, d'acide plus fort que l'acide issu du solvant (ici H_3O^+) ou de base plus forte que la base issue du solvant (ici HO^-) : **effet nivelant du solvant.**

H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister en solution aqueuse, pour lequel on peut définir une constante d'acidité :



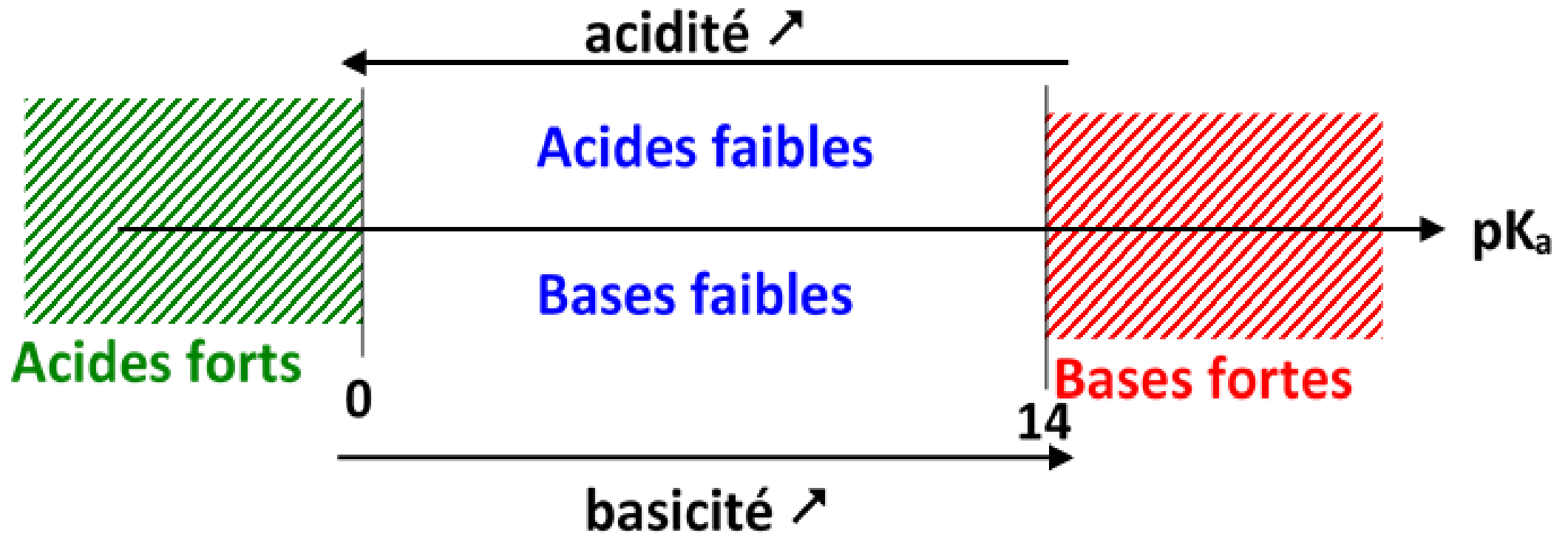
HO^- est la base la plus forte pouvant exister en solution aqueuse :



L'échelle d'acidité dans l'eau s'étend donc de 0 à 14.

Présentation de l'échelle

- Les acides plus forts que H_3O^+ et les bases plus fortes que HO^- sont donc des espèces pour lesquelles on ne peut donc pas définir de K_a ou K_b dans l'eau (possible dans d'autres solvants).
- Les constantes d'acidité des couples d'acide et de base faibles dans l'eau sont comprises entre les valeurs des constantes d'acidité des couples de l'eau. À 25 °C, ces valeurs sont 0 et 14.



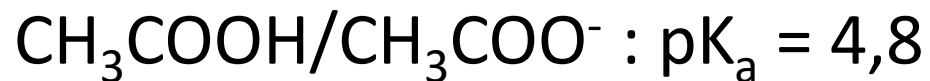
Considérons le cas d'un acide faible AH qu'on dissout dans l'eau.

A concentration fixée, plus K_a est élevé, plus l'acide AH s'est transformé en sa base conjuguée A^- , donc plus il se rapproche du comportement d'un acide fort.

A concentration fixée :

Plus K_a est élevé (donc pK_a faible), plus l'acide d'un couple est fort et plus la base conjuguée est faible.

Plus K_a est faible (donc pK_a élevé), plus la base d'un couple est forte et plus l'acide conjugué est faible.



A concentration identique, HCOOH est un acide plus fort que CH₃COOH.

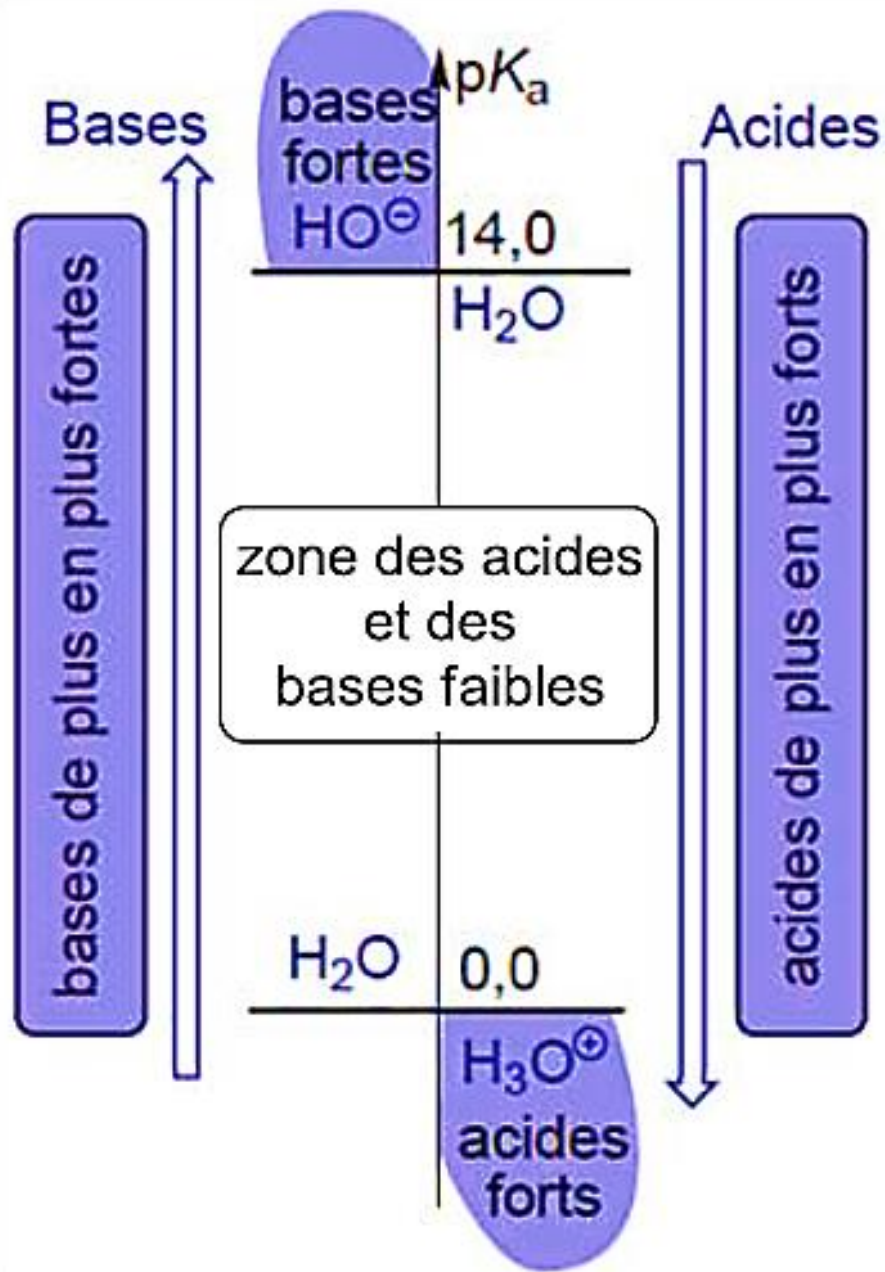


Table illustrating the relative strengths of acids and bases based on pK_a values. The vertical axis represents pK_a , with values increasing upwards.

Bases		pK_a	Acides	
↑ bases de plus en plus fortes	HO^\ominus	14,0	H_2O	↓ acides de plus en plus forts
	NH_3	9,2	NH_4^\oplus	
	AcO^\ominus	4,8	$AcOH$	
	H_2O	0,0	H_3O^\oplus	

Définition du pH

$$\text{pH} = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \quad (\text{valable si solution diluée})$$
$$\Rightarrow [H_3O^+] = c^\circ \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Dans **l'eau pure**, la seule réaction qui se produit est l'autoprotolyse de l'eau telle que :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{(c^\circ)^2} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \text{à } 298\text{K (25 }^\circ\text{C)}$$

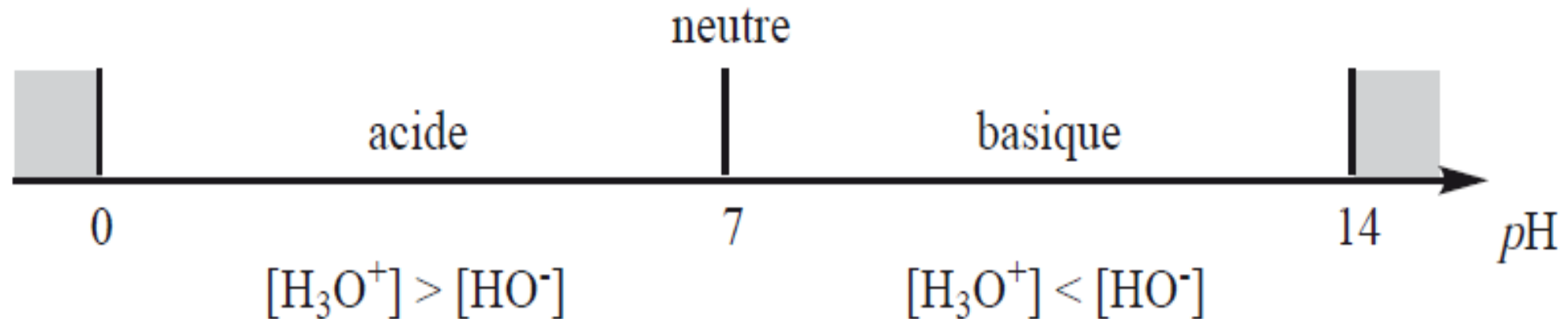
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_e} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7,0 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Si les concentrations ne dépassent pas 1 mol.L^{-1}
(concentrations usuelles),

Les pH sont compris entre 0 (dans le cas où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)
et 14 ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

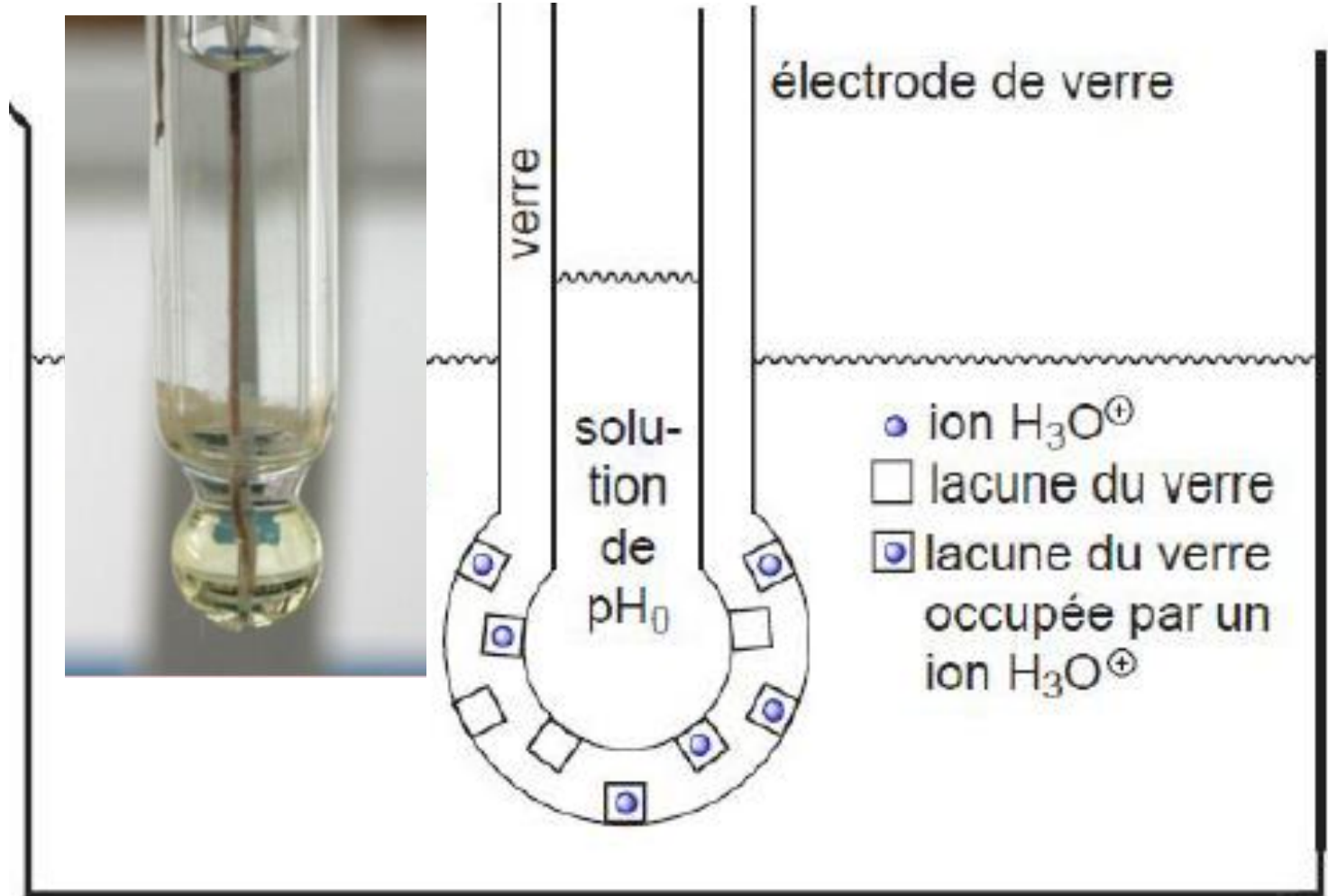
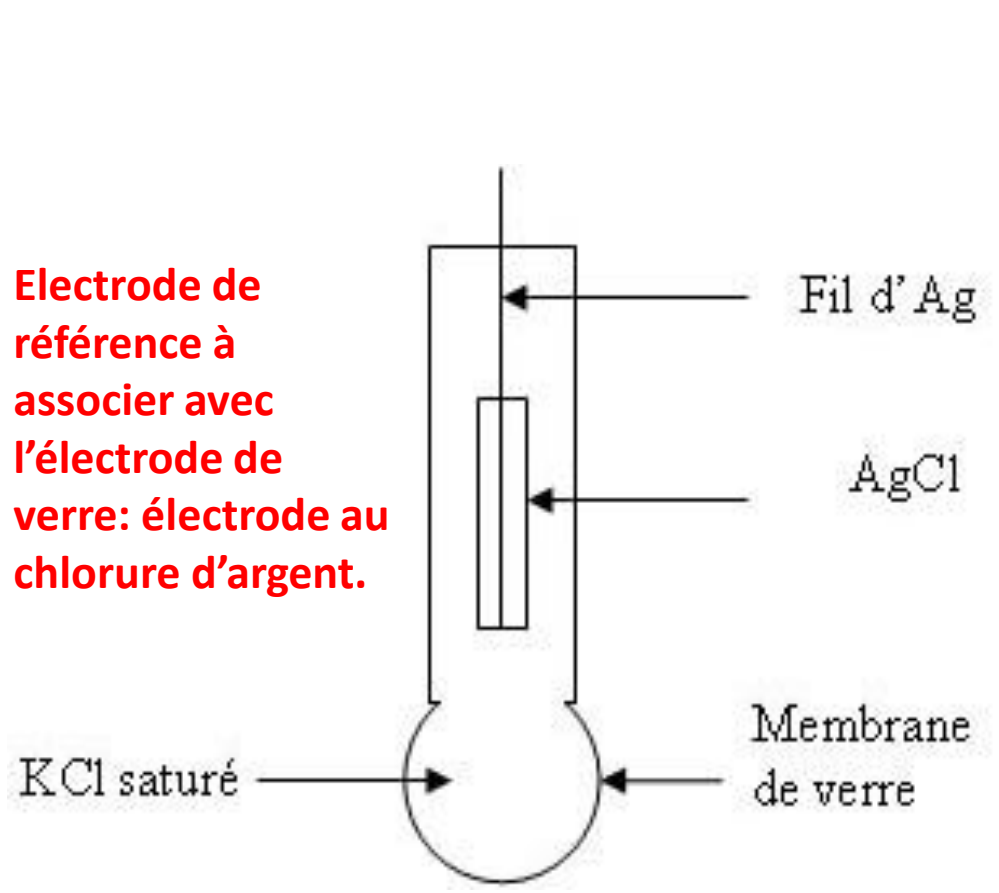
L'échelle de pH s'étend donc entre 0 et 14.

En solution aqueuse, un $\text{pH} < 7$ correspond à une solution acide,
un $\text{pH} = 7$ à une solution neutre et un $\text{pH} > 7$ à une solution basique.



L'échelle de pH réellement utilisable est en fait plus réduite. En effet, le pH se mesure à l'aide d'une électrode de verre dont la réponse n'est fiable que si le pH est environ compris entre 1 et 13.

Electrode de référence à associer avec l'électrode de verre: électrode au chlorure d'argent.



L'électrode de verre a été mise au point par Fritz Haber

Fritz Haber, un chimiste controversé

Louangé pour ses travaux sur la fixation de l'azote, la mise au point de la synthèse industrielle de l'ammoniac et obtention d'engrais permettant de lutter contre la famine.

Vilipendé pour ses travaux et sa participation active sur les armes chimiques pendant la Première Guerre mondiale. Sa première femme, Clara Immerwahr, chimiste et humaniste, s'est suicidée en 1917 entre autres pour cette raison. Plus tard, il fut catalogué comme criminel de guerre.

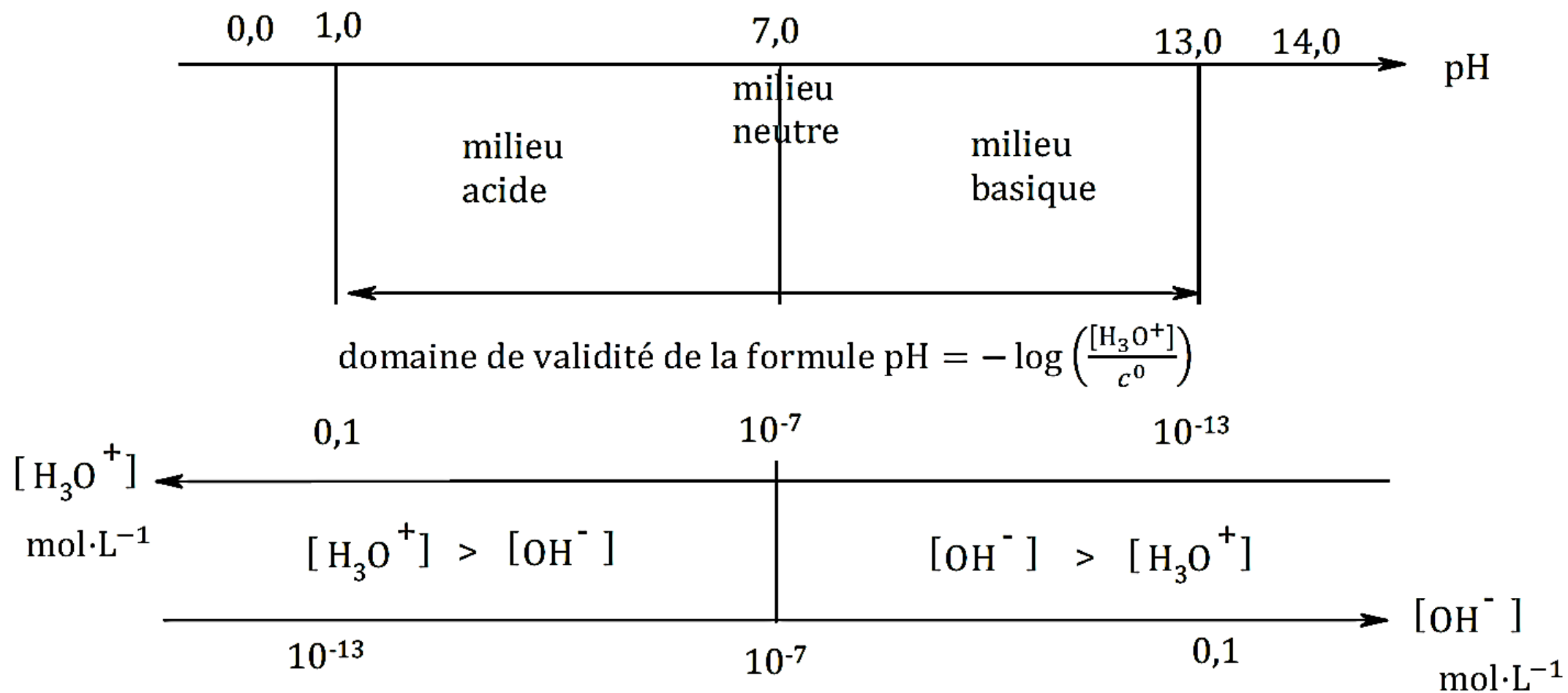
Ironie du sort, d'origine juive, il fut contraint à l'exil en 1933 et mourut sur le chemin de Bâle en Suisse.

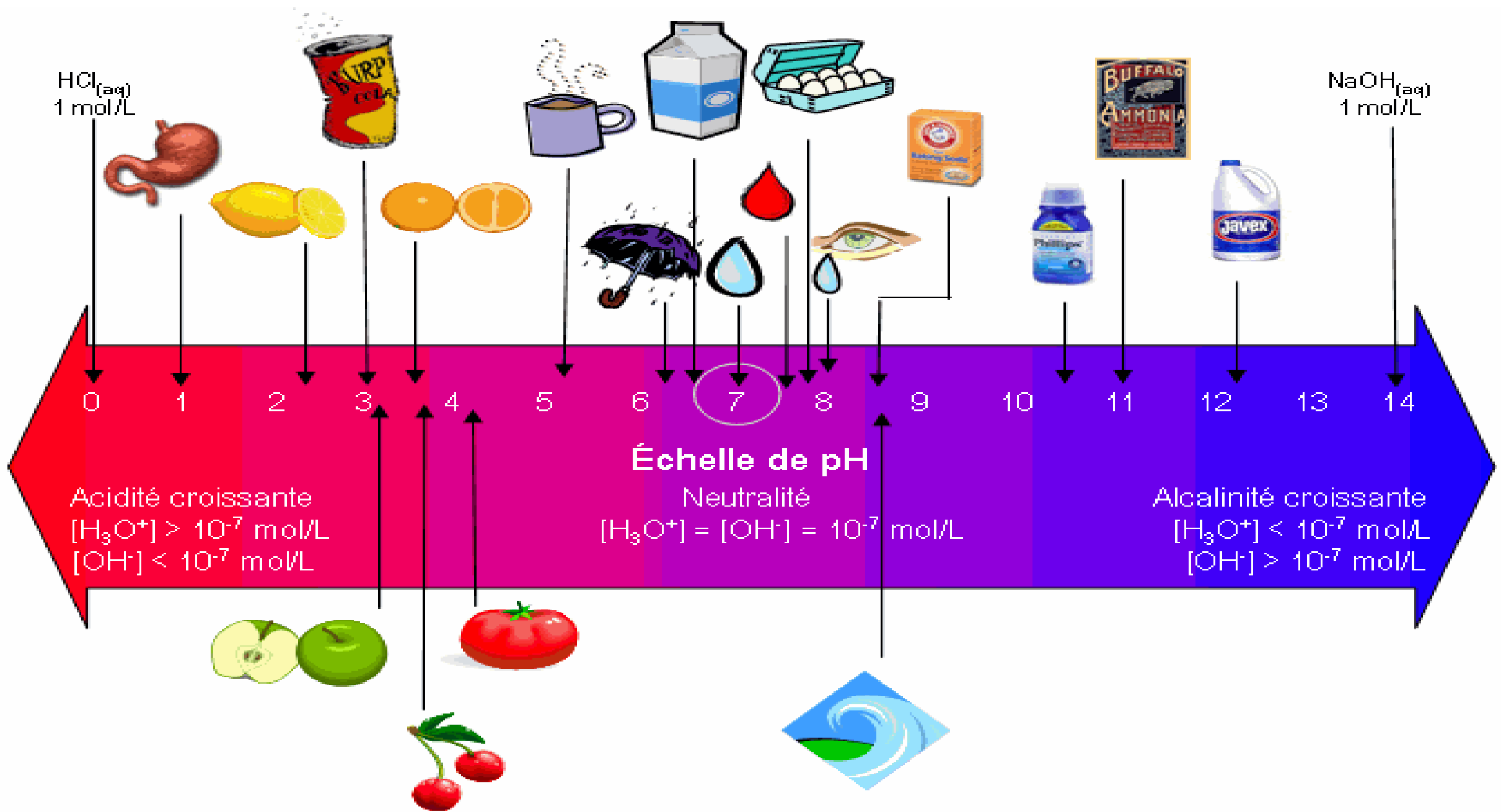


Chimiste allemand
(1868-1934)

Prix Nobel de Chimie en
1918

concentration [H ₃ O ⁺] en mol·L ⁻¹	1,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻²	0,10	1,0
$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
pH mesuré	4,0	3,0	2,0	1,1	0,5





Propriétés de la fonction logarithme à maîtriser parfaitement.

$\log_{10} x$ est une fonction strictement croissante. Donc $-\log_{10} x$ est une fonction strictement décroissante.

$$K_{a_1} < K_{a_2} \quad \Rightarrow \quad pK_{a_1} > pK_{a_2}$$

$\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b$. Donc $-\log_{10}(a \times b) = -\log_{10} a - \log_{10} b$. Ainsi :

$$K_e = K_a \times K_b \quad \Rightarrow \quad pK_e = pK_a + pK_b$$

$Y = \log_{10} X \Rightarrow X = 10^Y$. Donc $Y = -\log_{10} X \Rightarrow X = 10^{-Y}$. Ainsi :

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \times c^\circ$$

$\log_{10}(10^n) = n$. Donc $-\log_{10}(10^n) = -n$. Ainsi :

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) \text{ avec } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ alors : } \text{pH} = 2$$

Diagramme de prédominance

On considère une solution aqueuse d'acide faible/base faible conjugué.

Relation d' Henderson

La version logarithmique de la loi de Guldberg et Waage associée au du couple considérée, appelée relation d'Henderson, sera par la suite plus pratique à manipuler.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] C^\circ} \Rightarrow -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] C^\circ}\right) \Rightarrow pK_a = -\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) + pH$$
$$\Rightarrow \mathbf{pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)}$$

Pour un couple A/B : $\mathbf{pH = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)}$

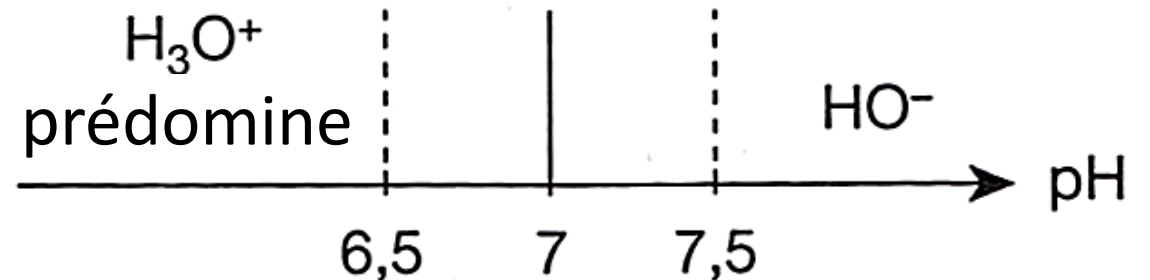
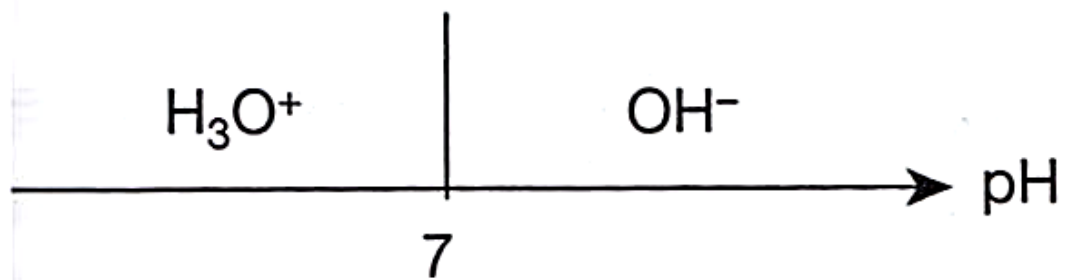
Domaines de prédominance (DP)

Prédominance / majorité :

- une espèce A est majoritaire sur une espèce B minoritaire si $[A] > [B]$
- **une espèce A est prédominante devant une espèce B si $[A] \geq 10[B]$**

Cas des couples de l'eau

On obtient avec ces conventions de majorité et de prédominance :



Cas d'un couple acido-basique AH/A⁻

$$\text{si } [AH] = 10[A^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{1}{10}\right) = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{si } [A^-] = 10[AH] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log(10) = \text{p}K_a + 1$$

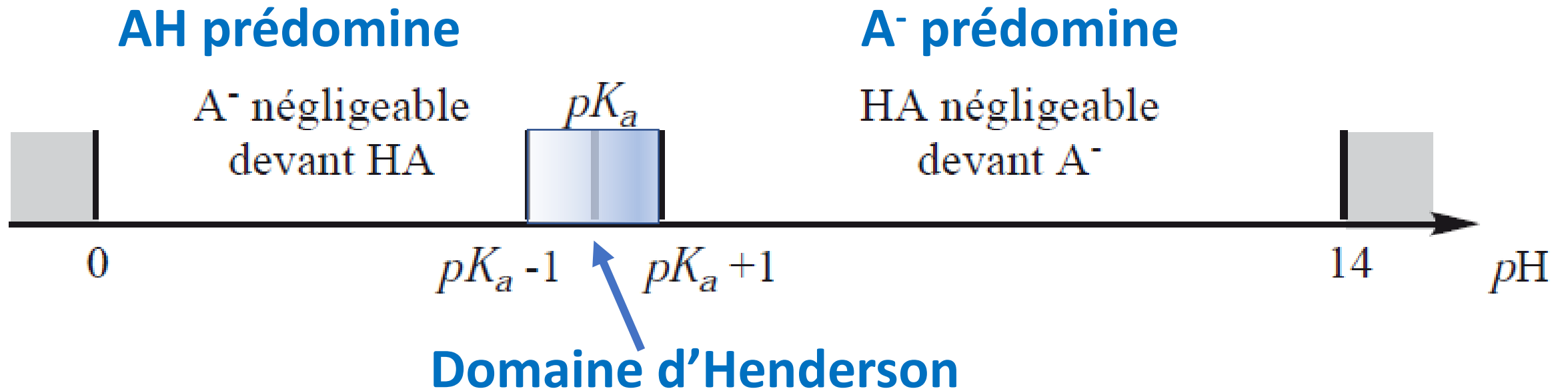
$$\text{pH} = \text{p}K_a \text{ si } [AH] = [A^-]$$

$$\text{Si } [AH] > 10 [A^-]$$

pH < pK_a-1 domaine de prédominance de AH

$$\text{Si } [A^-] > 10 [AH]$$

pH > pK_a+1 domaine de prédominance de A⁻



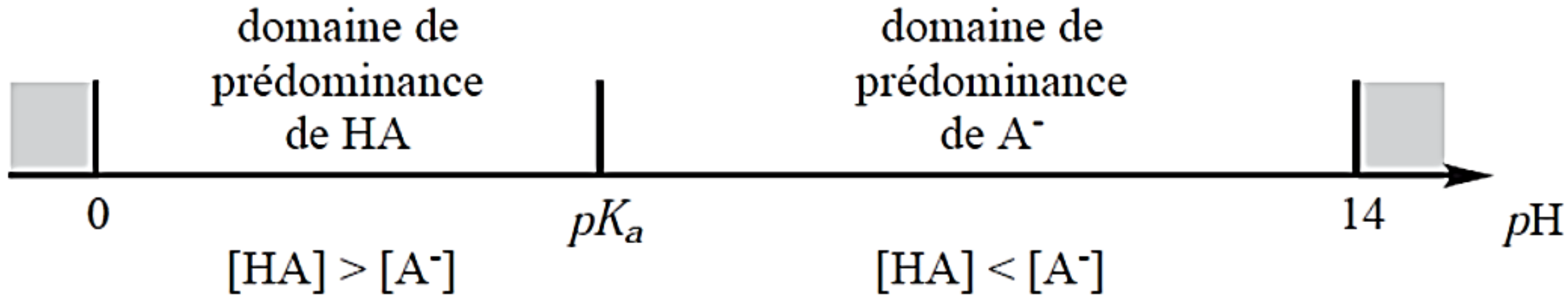
Le choix de négliger une espèce devant une autre au seuil des 10 % peut paraître grossier.



**Mais le calcul du pH, grandeur logarithmique,
« écrase » les différences.**

Ainsi, une approximation à 10% sur les concentrations conduit à une erreur inférieure à 0,05 unité de pH, erreur bien inférieure à l'incertitude de la plupart des pHmètres.

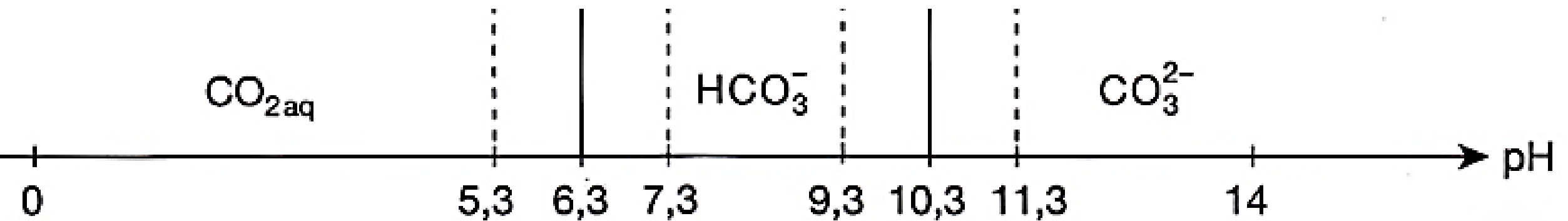
Abusivement!!



Très souvent, par souci de simplification, on ne représente pas le domaine d'Henderson mais il faut toujours l'avoir en tête.

Cas des polyacides et polybases

CO_2 : $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,3$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,3$. ($\text{CO}_{2(\text{aq})} = \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$)



**HCO_3^- a un domaine de prédominance propre
car $\Delta\text{pKa} = \text{pKa}_1 - \text{pKa}_2 > 2$.**

Acide phosphorique

$$\begin{cases} pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = pK_{a_1} = 2,1 \\ pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = pK_{a_2} = 7,2 \\ pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = pK_{a_3} = 12,1 \end{cases}$$

Diagramme de prédominance à 10%:

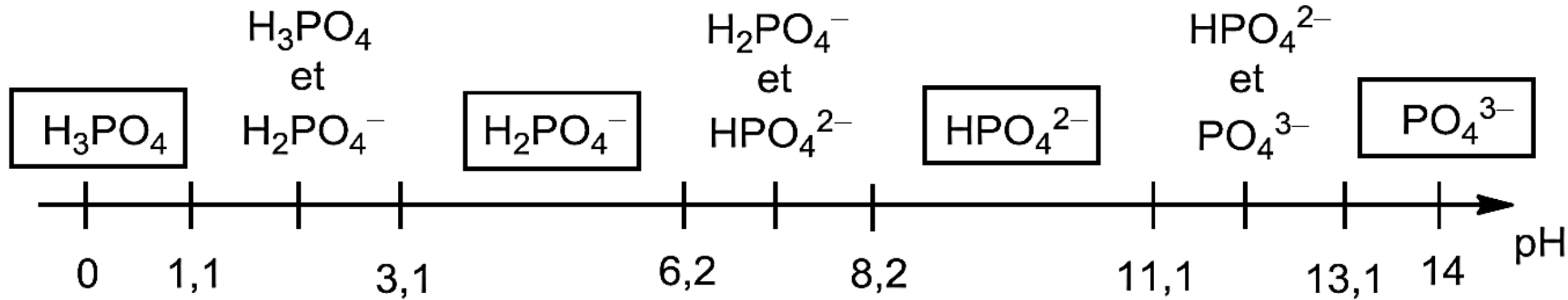
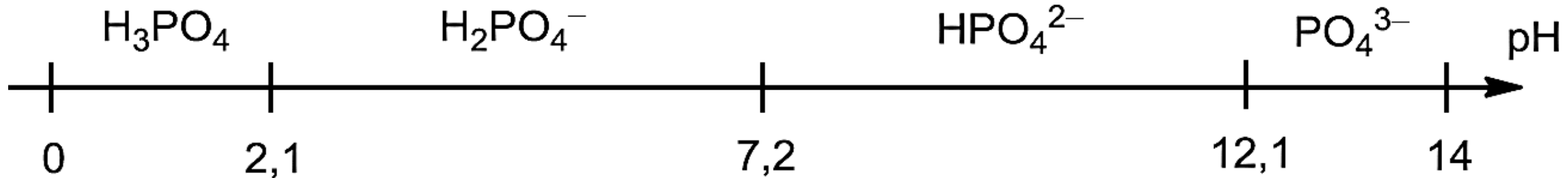


Diagramme de prédominance simple:



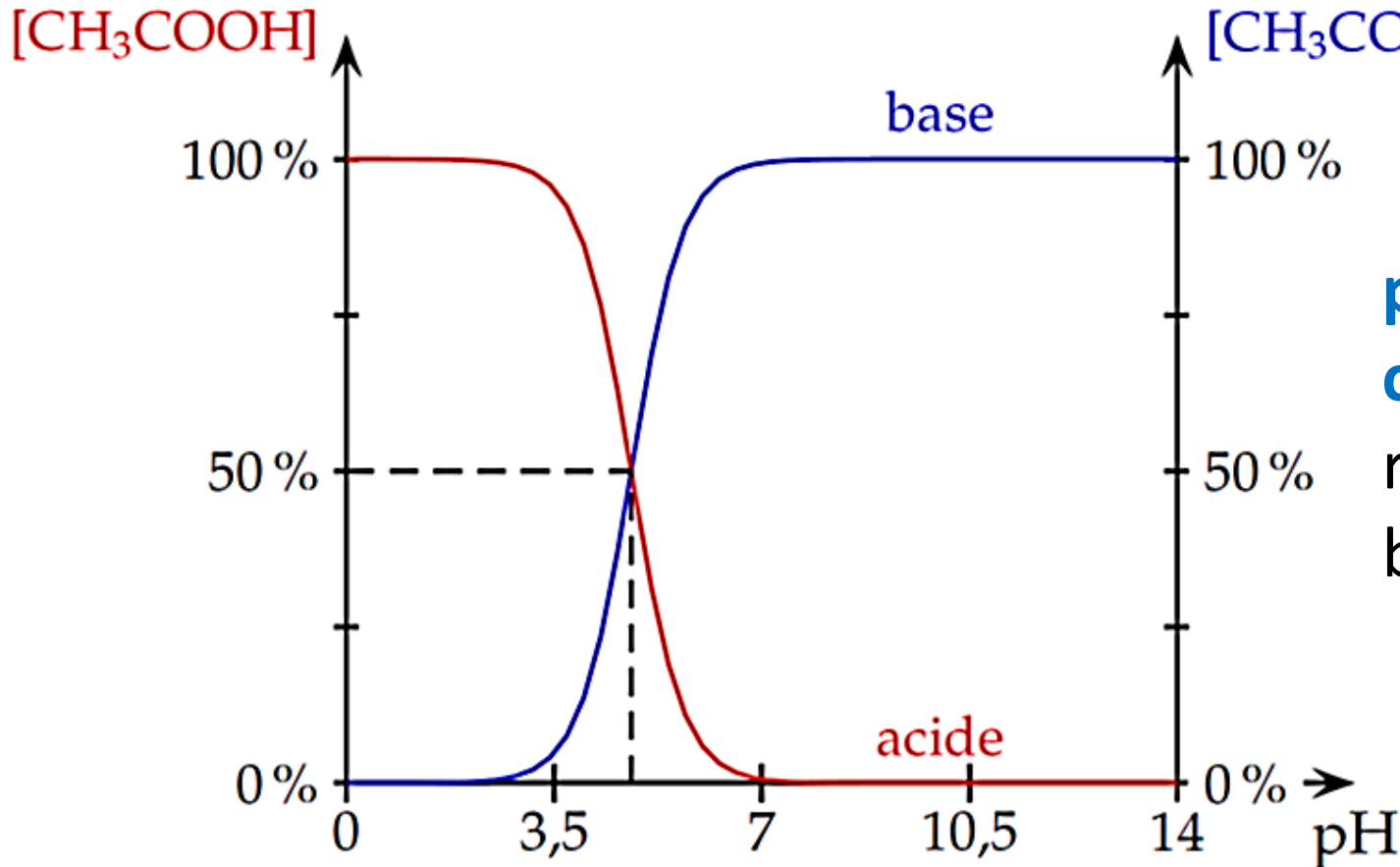
Diagrammes de distribution

On considère un acide AH de concentration totale C_0 .

$$\forall \text{pH}, C_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{AH}]\left(1 + \frac{K_a C_0}{h}\right)$$

On appelle coefficients de distribution : $\alpha_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{C_0}$ et $\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_0}$.

$0 < \alpha_{\text{AH}} < 1$ et $0 < \alpha_{\text{A}^-} < 1$ souvent exprimés en pourcentage.

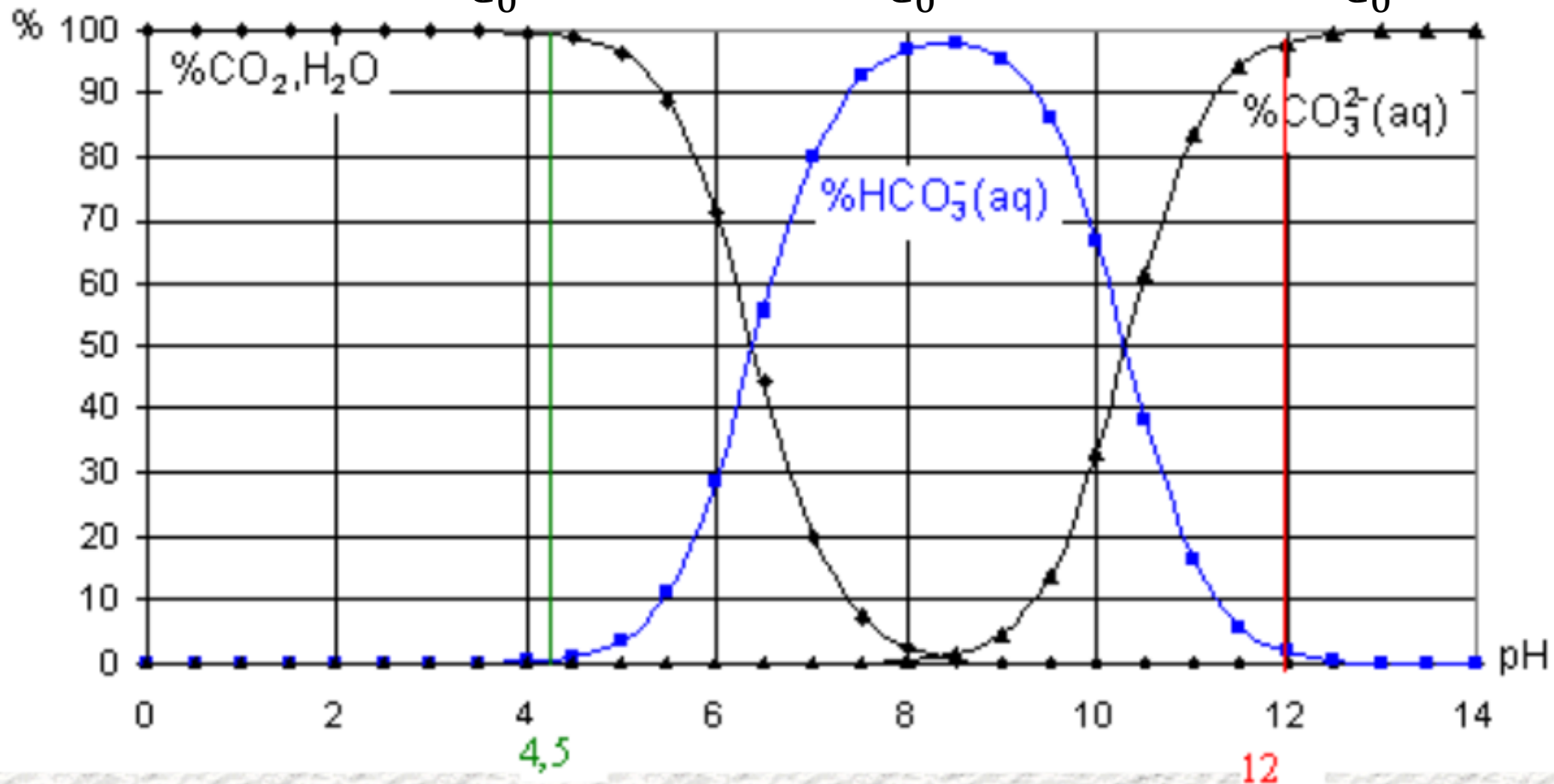


pH = pKa quand les courbes se croisent i.e. pour une équitépartition 50/50 de l'acide et sa base conjuguée.

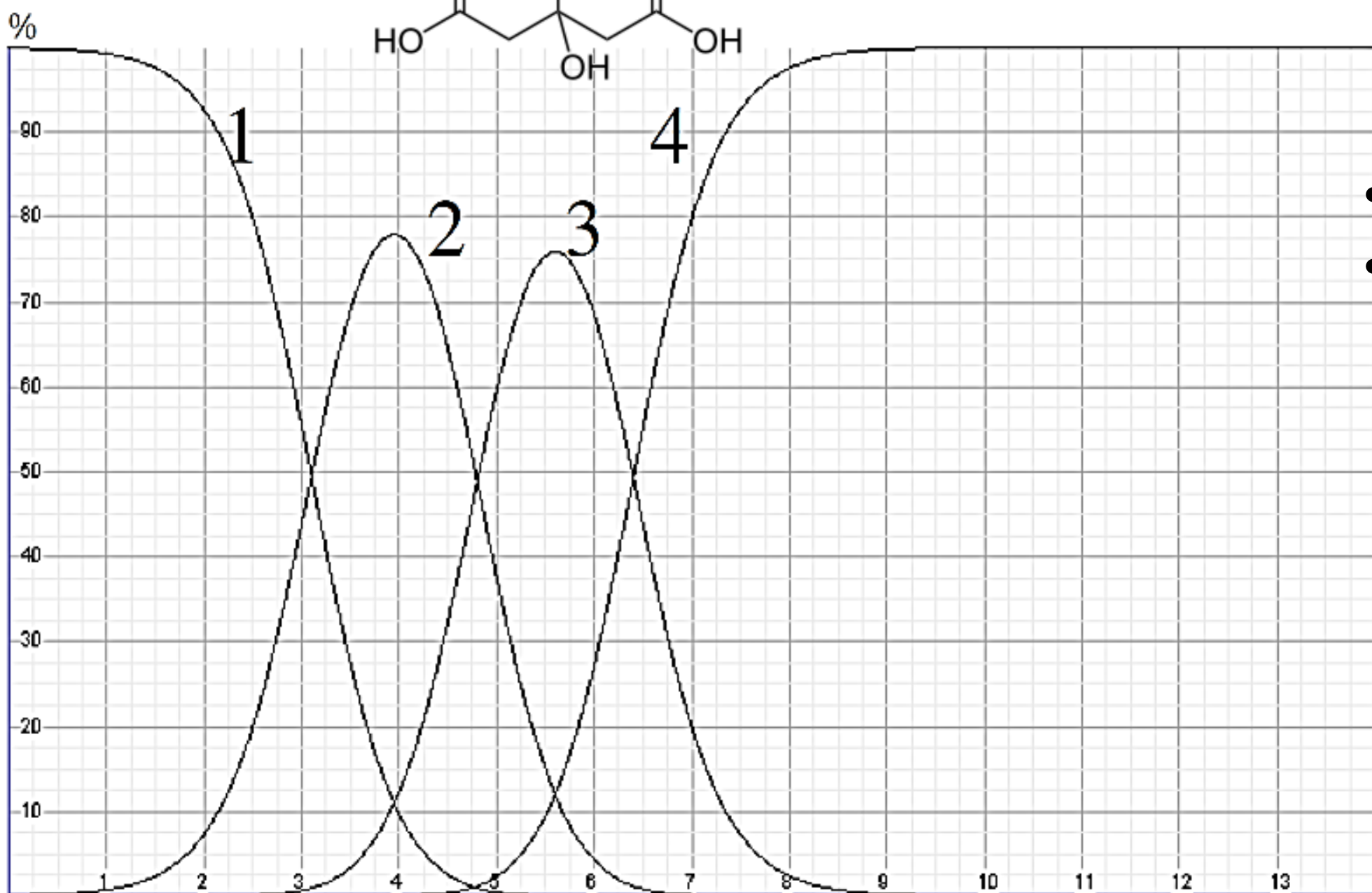
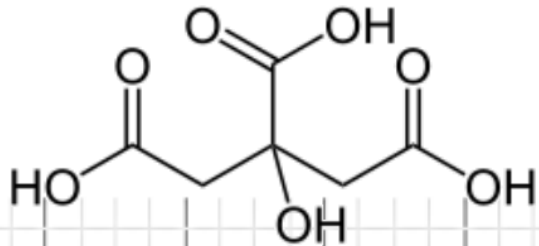
Cas du polyacide : on peut définir autant de α_i qu'il existe d'espèces acido-basiques. On considère un diacide H_2A :

$$C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}C^{\circ}}{h^2} \right)$$

Et on peut définir $\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C_0}$, $\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C_0}$, $\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C_0}$



Acide citrique

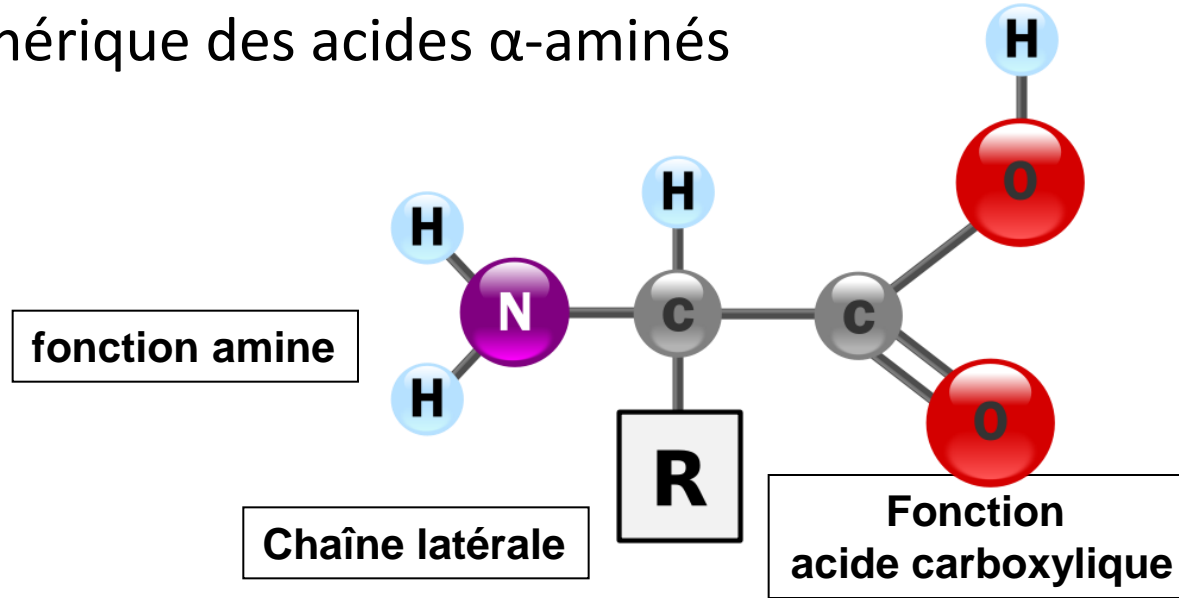


- pKa?
- Explication de l'allure des courbes de répartition?

pH

Cas des acides aminés

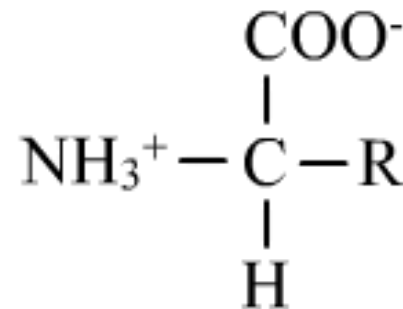
Structure générique des acides α -aminés



Louis-Nicolas Vauquelin
1763-1829

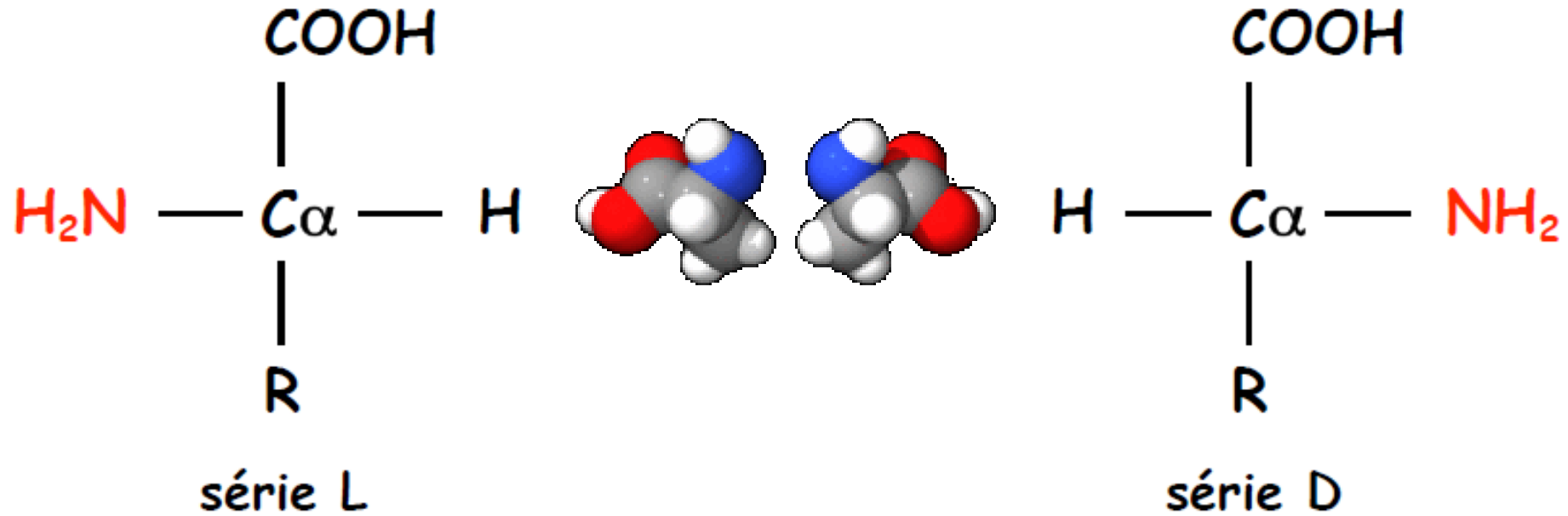
En 1806, découverte du premier acide aminé, l'asparagine par Vauquelin.

pKa α -COOH autour de 2,20 et pKa de α -NH₂ autour de 9,50 donc aux pH physiologiques,



AH[±] Zwitterion

Représentation selon la convention de Fischer



Chez les eucaryotes, ne sont synthétisés et utilisés que des acides amines de la série L.

Eucaryotes : tous les organismes uni- ou pluricellulaires qui se caractérisent par la présence d'un noyau et de mitochondries dans leurs cellules.

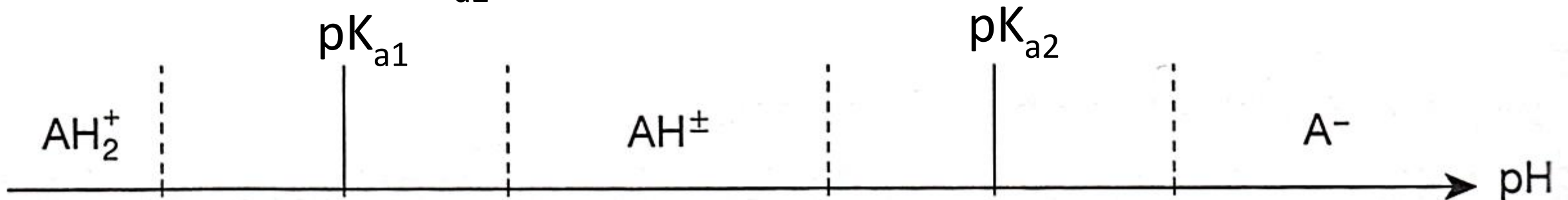
Les valeurs des pK_a de la fonction acide carboxylique et de la fonction amine varient d'un acide aminé à l'autre.

Pour les 20 acides aminés essentiels, on a : $1,8 < pK_{a1} < 2,6$ et $8,8 < pK_{a2} < 10,6$ en excluant les groupes potentiellement acides ou basiques de la chaîne latérale.

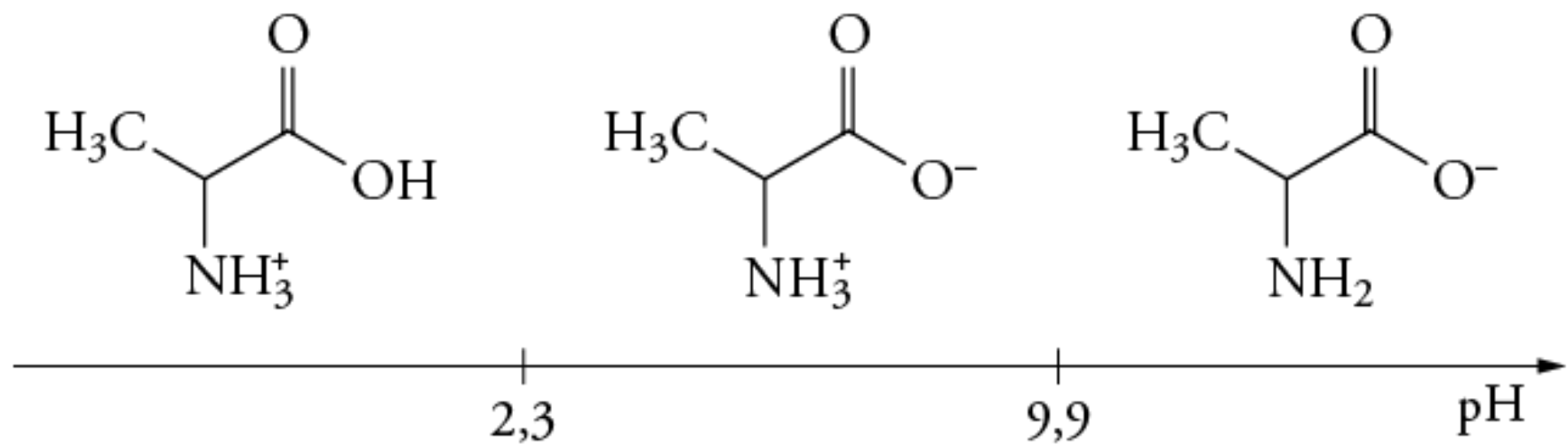
À pH biologique, autour de 7, les acides aminés sont donc sous la forme AH^\pm . Ils portent deux charges opposées et sont de charge globale nulle ; ce sont des **zwitterions** ou **amphions**.

Les acides α -aminés interviennent donc dans deux les couples acido-basiques :

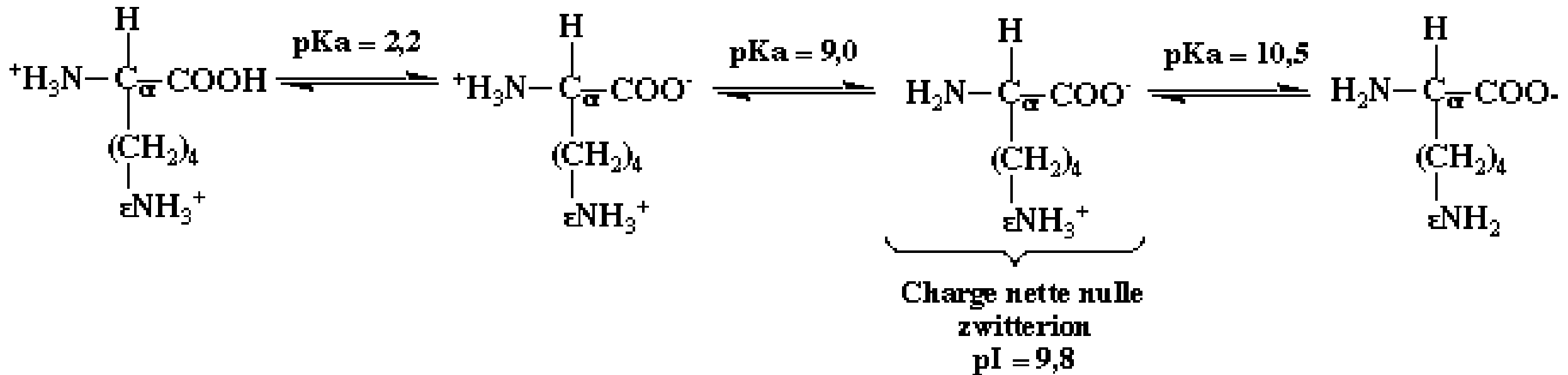
- AH_2^+ / AH^\pm (pK_{a1})
- AH^\pm / A^- (pK_{a2})



Alanine



Lysine



On appelle **point isoélectrique** le pH pour lequel la charge totale portée par l'acide aminé est nulle.

Acide Aminé	Abréviation	Radical	pHi
Glycine	Gly (G)	H	5,97
Alanine	Ala (A)	CH ₃	6,02
Valine	Val (V)	CH-(CH ₃) ₂	5,97
Leucine	Leu (L)	CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	5,98
Isoleucine	Ile (I)	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃	6,02
Méthionine	Met (M)	(CH ₂) ₂ -S-CH ₃	5,75
Proline	Pro (P)	cycle saturé	6,1
Phénylalanine	Phe (F)	CH ₂ -noyau benzène	5,98
Tryptophane	Trp (W)	CH ₂ -indole-benzène	5,88
Sérine	Ser (S)	CH ₂ -OH	5,68
Thréonine	Thr (T)	CH-OH-CH ₃	5,65
Cystéine	Cys (C)	CH ₂ -SH	5,02
Asparagine	Asn (N)	CH ₂ -CO-NH ₂	5,41
Glutamine	Gln (Q)	(CH ₂) ₂ -CO-NH ₂	5,65
Tyrosine	Tyr (Y)	CH ₂ -Benzène-OH	5,65
Aspartate	Asp (D)	CH ₂ -COOH	2,87
Glutamate	Glu (E)	(CH ₂) ₂ -COOH	3,22
Lysine	Lys (K)	(CH ₂) ₄ -NH ₂	9,74
Arginine	Arg (R)	(CH ₂) ₃ -NH-C-NH-NH ₂	10,76
Histidine	His (H)	CH ₂ -imidazole	7,58

Pour les acides aminés dont les chaînes latérales sont sans propriété acido-basique.

Les espèces positive et négative sont : AH_2^+ et A^- . La compensation des charges s'écrit :

$$[AH_2^+] = [A^-]$$

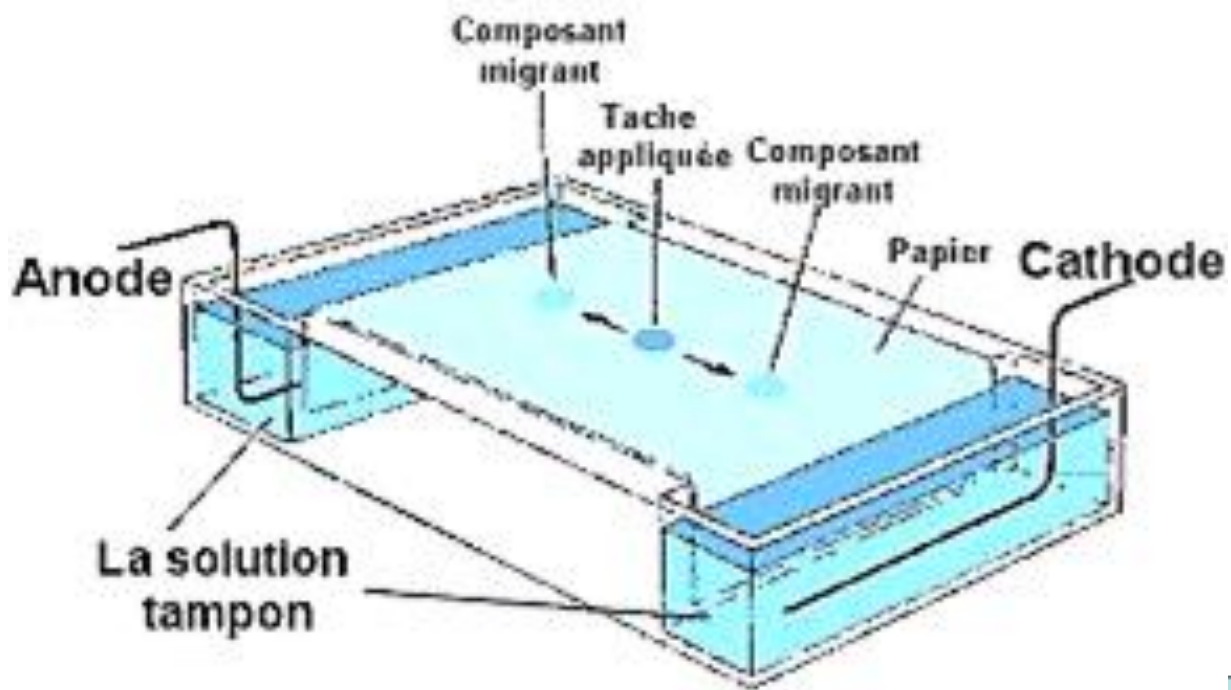
De plus, les lois de Guldberg et Waage s'écrivent :

$$K_{a,1} = \frac{[AH^{+-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH_2^+]_{eq}c^\circ} \quad K_{a,2} = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH^{+-}]_{eq}c^\circ}$$

La compensation des charges permet donc d'écrire :

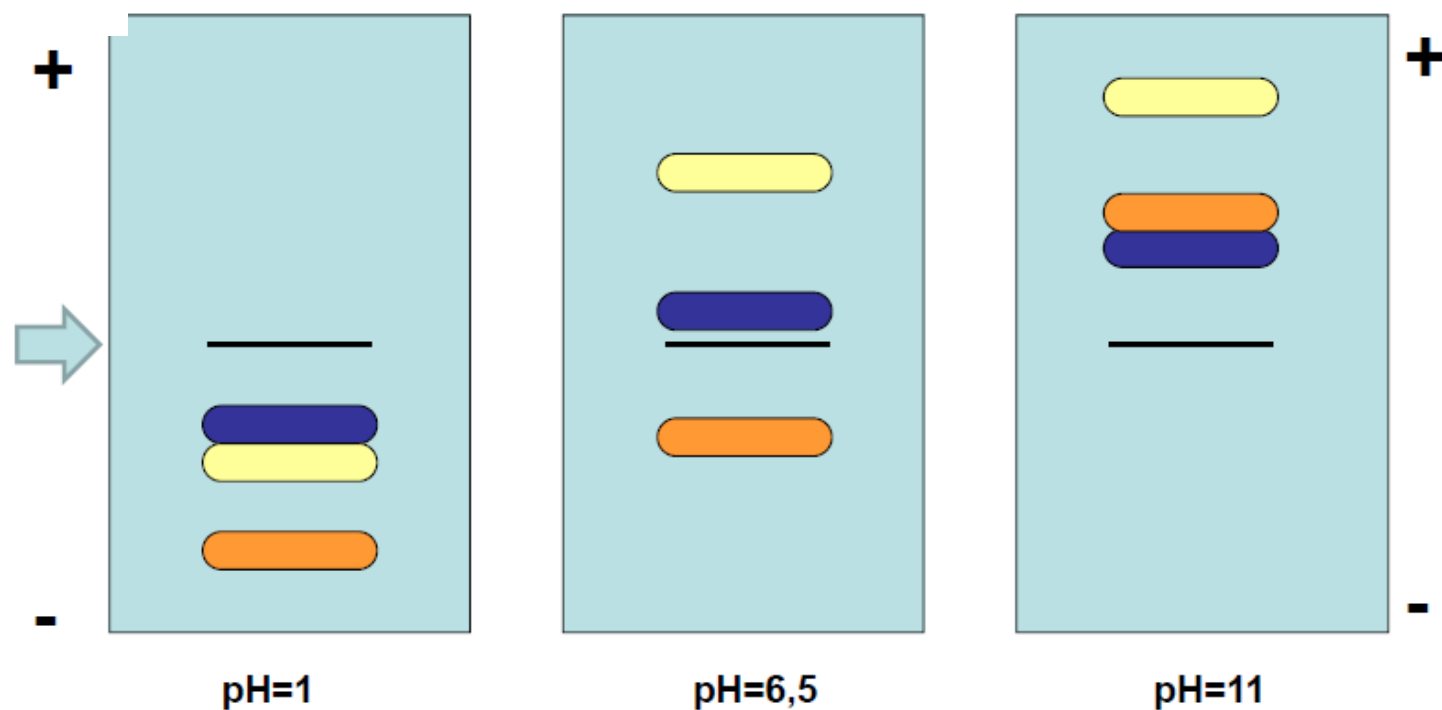
$$\frac{[AH^{+-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{K_{a,1}c^\circ} = \frac{K_{a,2}[AH^{+-}]_{eq}c^\circ}{[H_3O^+]_{eq}} \Rightarrow \left(\frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^\circ} \right)^2 = K_{a,2} \times K_{a,1}$$

$$\frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^\circ} = \sqrt{K_{a,2} \times K_{a,1}} \Rightarrow \text{pH}_i = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2})$$



Exemple de comportement en électrophorèse des acides aminés

- Alanine
pHi=6,0
- Lysine
pHi=9,59
- Acide Aspartique
pHi=2,77



Détermination de la composition et du pH d'une solution aqueuse à l'équilibre



De très nombreux systèmes sont le siège de réactions acido-basiques. Ces réactions participent à la vie et au développement de tout organisme vivant. La stabilisation du pH du sang vers 7,4 va s'expliquer par la présence de différents couples acido-basique permettant de tamponner le milieu.

En général, il y a plusieurs équilibres à prendre en compte simultanément. On va alors utiliser des hypothèses de calcul pour éviter l'utilisation systématique de l'informatique et garder du sens physico-chimique.

Idées physiques justifiant les approximations de calcul :

- **Quel degré de précision attend-on pour le résultat ?**

Expérimentalement :

le pH est relevé à $\pm 0,1$ unité pH (voire à $\pm 0,05$).

Il est donc illusoire de vouloir afficher un résultat théorique de pH avec plus de un chiffre après la virgule.

Le pH est une grandeur expérimentale, et l'approximation « activité = concentration » est très souvent cause de désaccord entre la valeur trouvée par calcul et la valeur expérimentale.

Une erreur de 10% sur la valeur de $[H_3O^+]$ (h) induit une erreur de 0,043 unités pH, donc inférieure à l'incertitude de mesure expérimentale.

*Démonstration: $pH = \log h = \ln h / \ln 10$; $dpH = dh/h \times 1/\ln 10$;
si $dh/h = 0,10$ (10% d'erreur) alors $dpH = 0,043$*

- **Le pH est unique (l'état d'équilibre est unique)**

Si on parvient à **émettre un ensemble d'hypothèses** cohérentes pour simplifier progressivement la résolution du problème, et que **la valeur obtenue pour le pH et pour l'ensemble des concentrations des différentes espèces est cohérente avec l'ensemble des hypothèses de travail**, alors la valeur du pH trouvée est **LA** solution du problème.

Cette deuxième idée exige beaucoup de rigueur dans la présentation et dans le raisonnement.

METHODOLOGIE

1. On réalise le **bilan** des espèces acido-basiques à l'état initial, en supposant les **espèces non dissociées** (**à l'exception des acides forts et des bases fortes**). On place les **couples** mis en jeu sur un diagramme de prédominance et on entoure les espèces en présence (sans oublier le solvant : l'eau).

2. Parmi les réactions possibles, susceptibles de se produire, on propose la **Réaction Prépondérante RP** (unique dans le cadre de votre programme 😞) : la réaction de plus forte constante d'équilibre K (acide le plus fort sur base la plus forte). On vérifie que les **hypothèses de calcul** éventuelles effectuées.

Comment déterminer quelle réaction est la RP?

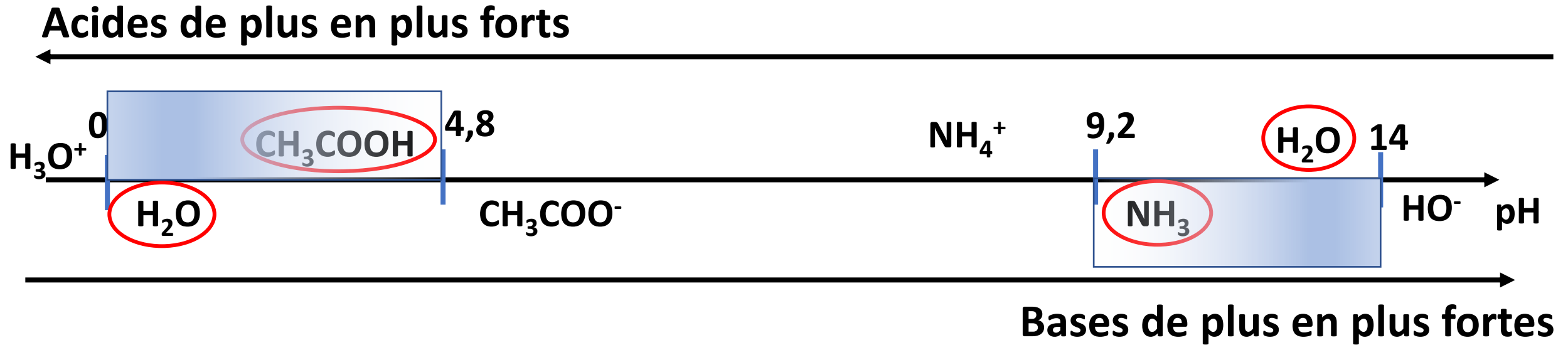
Expression de la constante standard d'équilibre d'une réaction acido-basique K. Calcul direct.

$$A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H \quad K$$
$$K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]C^\circ} \cdot \frac{[A_1H]C^\circ}{[A_2^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+ \quad K'$$
$$K' = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{K_{a,CH_3COOH/CH_3COO^-}}{K_{a,NH_4^+/NH_3}} = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,5}$$

Mais c'est fastidieux si il faut le faire pour chaque réaction envisageable...

Méthode graphique avec diagrammes de prédominance

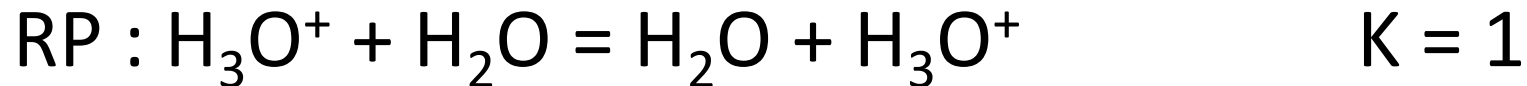
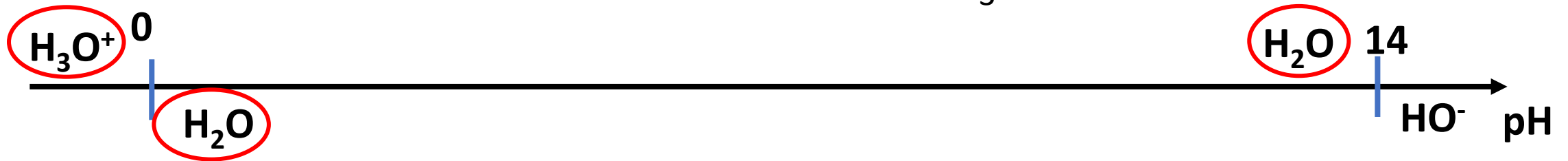


- CH_3COOH présente un **domaine de prédominance disjoint** avec celui de NH_3 . Les espèces sont dites **incompatibles**. La constante de leur réaction est forcément supérieure à 1 ($K > 1$).
- Plus l'écart entre les domaines est important plus la constante est grande.
- Si des espèces présentent des **domaines qui se recouvrent**, elles sont dites **compatibles** et la constante de leur réaction est forcément inférieure à 1 ($K < 1$).

pH d'une solution d'acide fort

On considère une solution dans laquelle on a introduit uniquement un acide fort à la concentration C .

Etat initial: On considère que l'acide fort réagit totalement avec l'eau. La solution contient donc une concentration C en ions H_3O^+ .

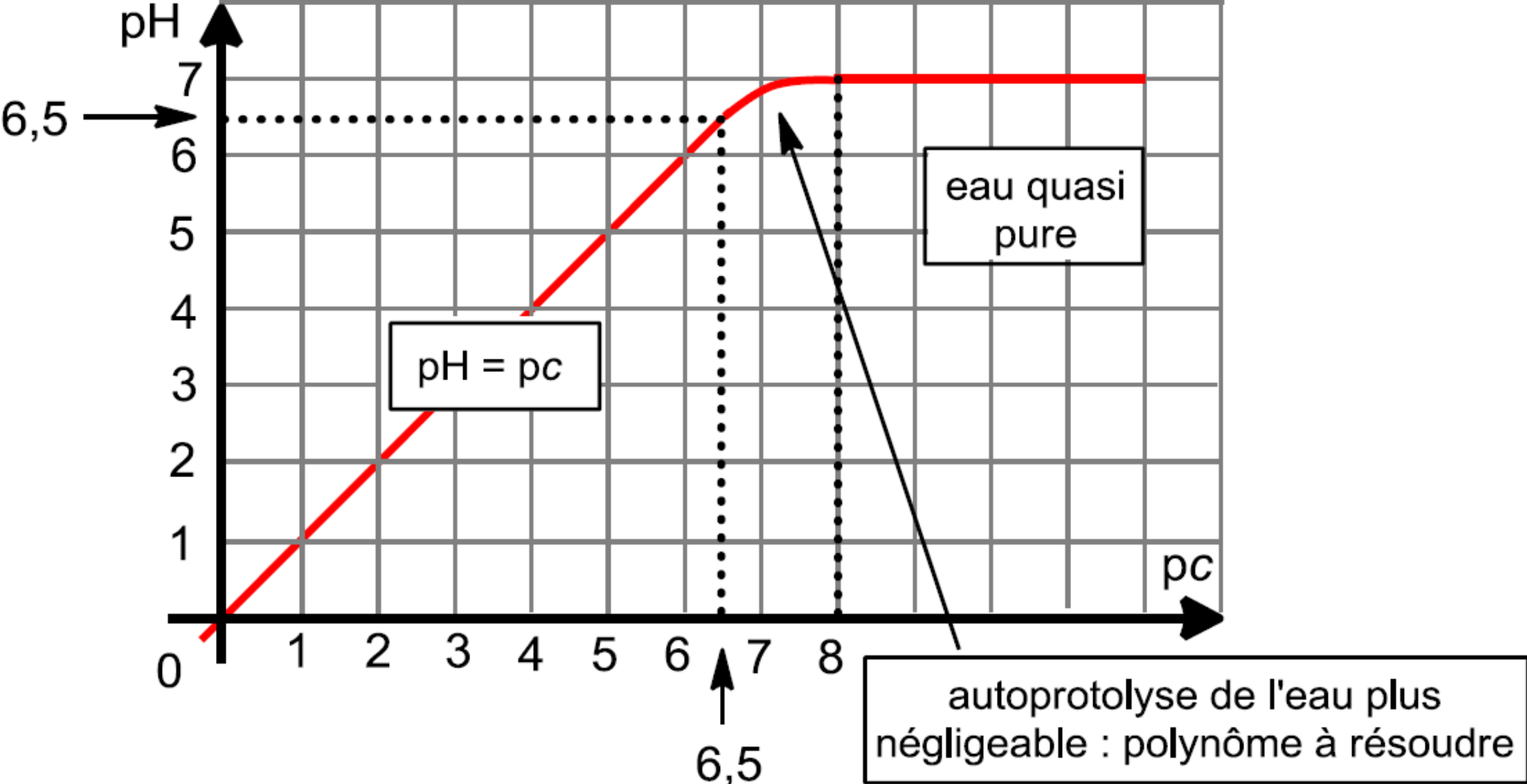


La RP est un **équilibre indifférent**, elle ne modifie pas les concentrations des espèces majoritaires.

$$\text{pH} = -\log(C/C^\circ)$$

Diagramme de Flood d'un acide fort

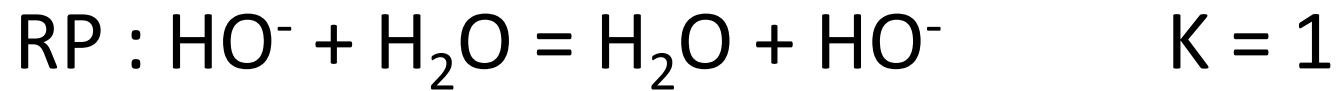
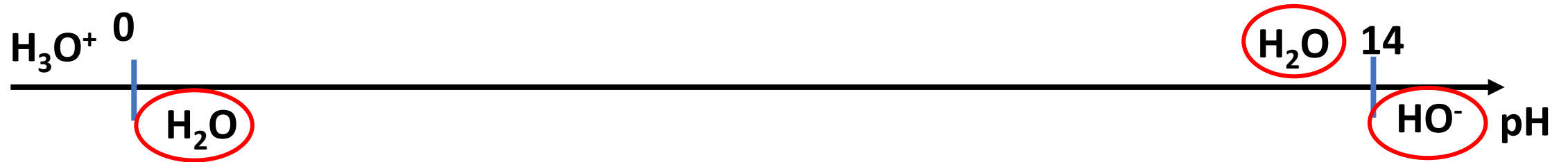
A 298 K



pH d'une solution de base forte

On considère une solution dans laquelle on a introduit uniquement une base forte à la concentration C .

Etat initial: On considère que la base forte réagit totalement avec l'eau. La solution contient donc une concentration C en ions HO^- .

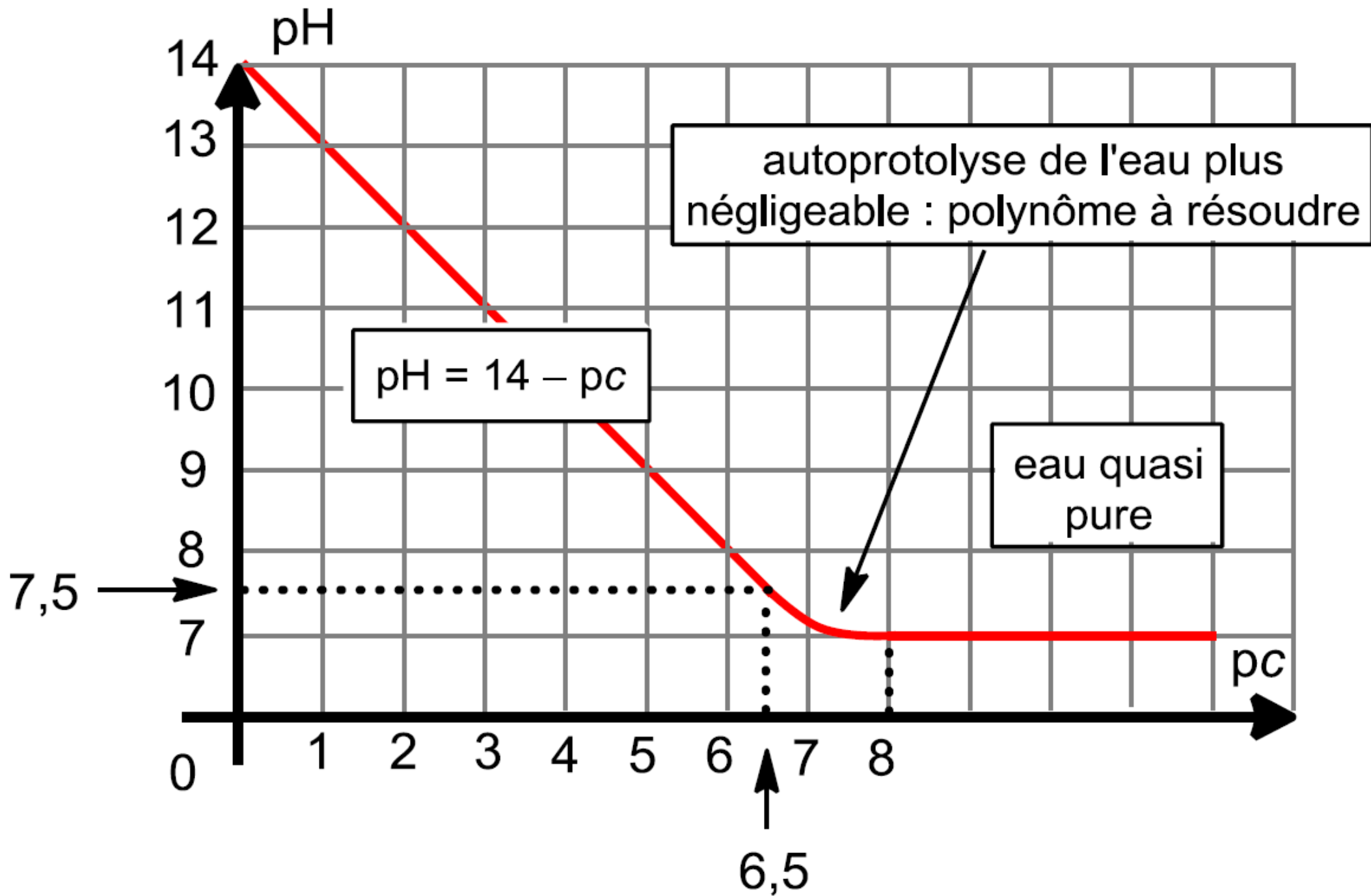


La RP est un **équilibre indifférent**, elle ne modifie pas les concentrations des espèces majoritaires.

$$\text{pOH} = -\log(C/C^\circ)$$

$$\text{Soit } \text{pH} = \text{pK}_e + \log(C/C^\circ)$$

A 298 K



A retenir pour tout type de solution :

Si le pH trouvé à l'équilibre d'une solution vérifie les conditions suivantes :

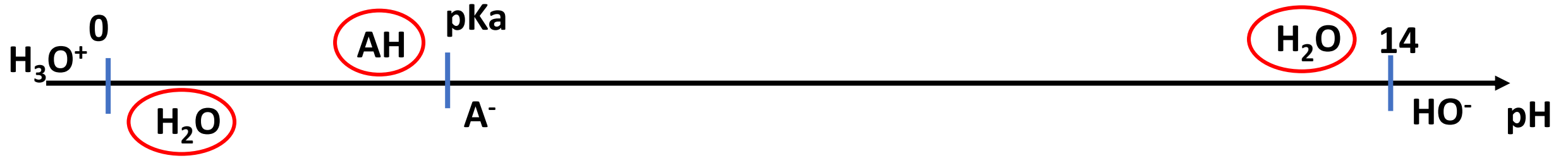
$$6,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$$

alors

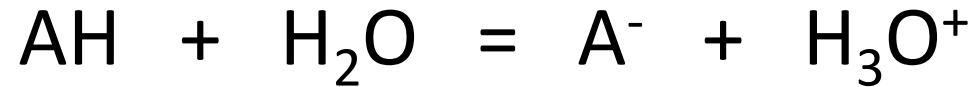
l'autoprotolyse de l'eau ne sera pas négligeable.

pH d'une solution d'acide faible

On considère une solution dans laquelle on a introduit uniquement un acide faible à la concentration C .



$K < 1$ (car domaines qui se recouvrent):



e.i. C excès 0 ε

e.f. $C-h$ excès h h

$$K = K_a = \frac{h^2}{(C - h) \cdot C^0}$$

1^{er} cas : RP faiblement avancée – acide faiblement dissocié- (taux de dissociation $\alpha \leq 10\%$)

Hypothèse réaction très peu avancée : $h \ll C$

La loi de Guldberg et Waage devient : $K = K_a = \frac{h^2}{(C-h).C^\circ} \approx \frac{h^2}{(C).C^\circ}$

$$\frac{h}{C^\circ} = \sqrt{K_a \cdot \frac{C}{C^\circ}} \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pKa - \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)) = \frac{1}{2} (pKa + pC)$$

hypothèse à vérifier:

Avancement négligeable donc le pH doit se trouver dans le domaine de prédominance de AH soit $pH \leq pKa - 1$. **Hypothèse de calcul.**

$$pH = \frac{1}{2} (pKa + pC) \text{ valable si } pH \leq pKa - 1 \text{ (et } pH \leq 6,5).$$

2^{ème} cas : RP fortement avancée – acide fortement dissocié- (taux de dissociation $\alpha \geq 90\%$)

Hypothèse réaction très avancée : $h \sim C$

$$pH = -\log\left(\frac{C}{C^0}\right)$$

Hypothèse à vérifier:

Avancement très important donc le pH doit se trouver dans le domaine de prédominance de A^- soit $pH \geq pK_a + 1$

$pH = pC$ valable si $pH \geq pK_a + 1$ (et $pH \leq 6,5$).

La loi de dilution d'Ostwald

**Plus un acide faible est dilué dans l'eau,
plus sa dissociation augmente.**

Cette augmentation est limitée par la valeur du rapport:

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_a}{10^{-7}}$$

3^{ème} cas : RP moyennement avancée – acide moyennement dissocié- (taux de dissociation $10\% \leq \alpha \leq 90\%$)

Résolution de l'équation du second degré à résoudre:

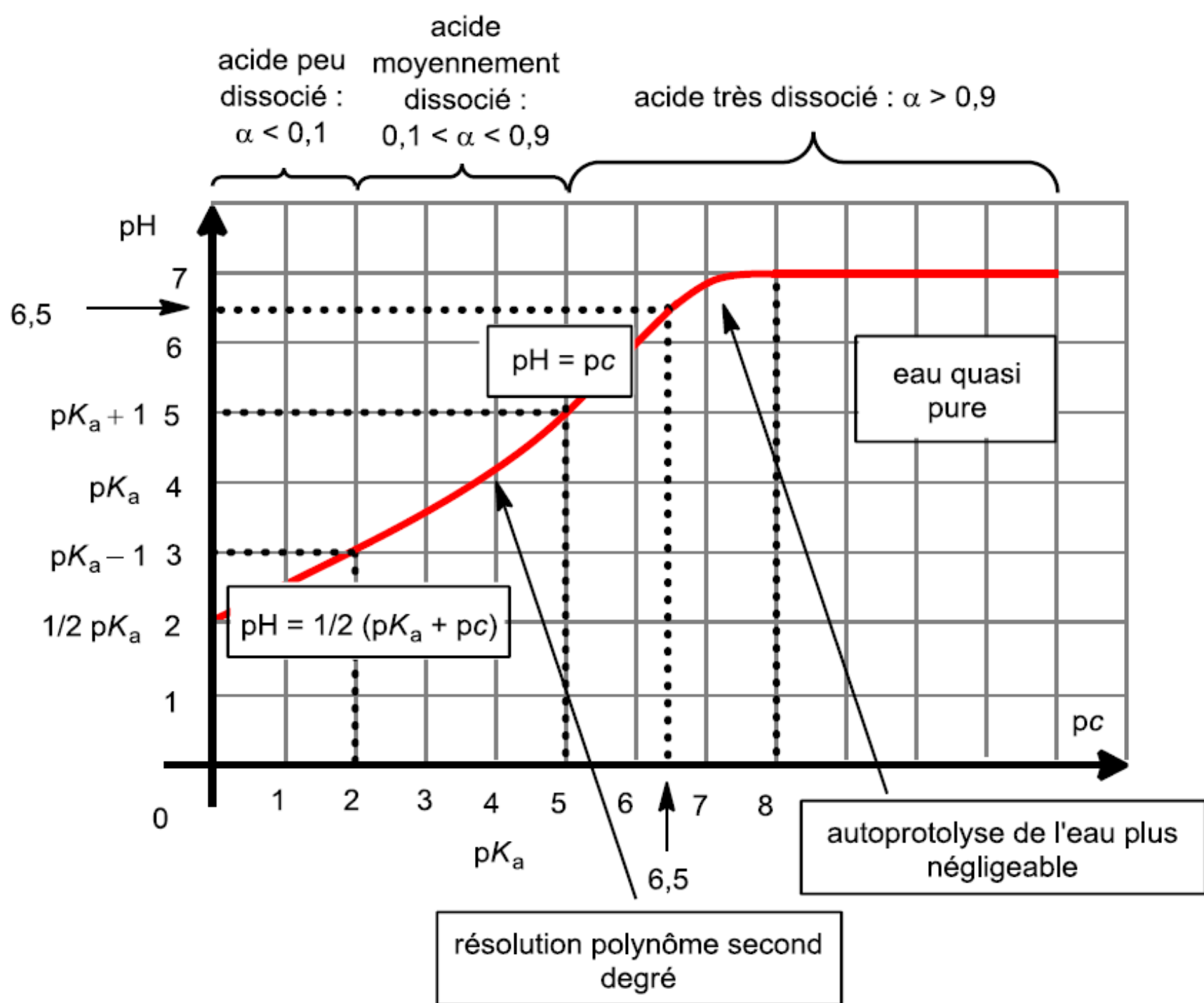
$$K_a = \frac{h^2}{(C - h) \cdot C^{\circ}} \Rightarrow h^2 + K_a h C^{\circ} - K_a C C^{\circ} = 0$$

(Une hypothèse à vérifier:

- Avancement de la réaction secondaire négligeable i.e. autoprotolyse de l'eau soit $\text{pH} \leq 6,5$).

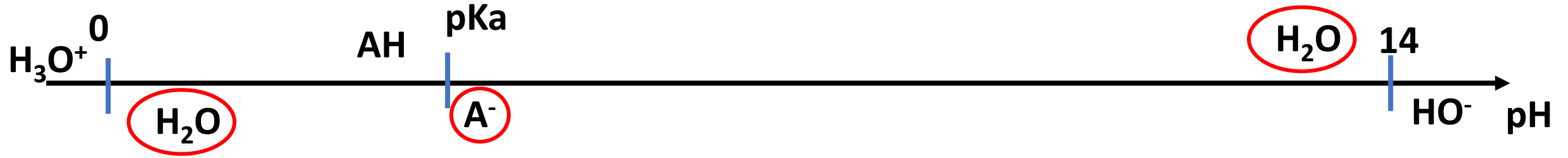
4^{ème} cas : Et si l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable?

Il faut considérer de front deux réactions et ce n'est pas au programme...

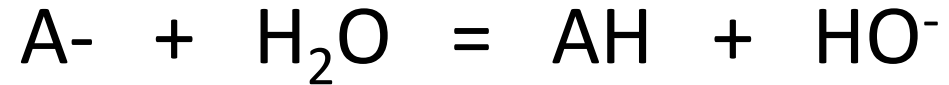


pH d'une solution de base faible

On considère une solution dans laquelle on a introduit uniquement une base faible à la concentration C .



$K < 1$ (car domaines qui se recouvrent):



e.i. C excès 0 ε

e.f. $C - \omega$ excès ω ω

$$K = K_b = \frac{\omega^2}{(C - \omega) \cdot C^0}$$

1^{er} cas : RP faiblement avancée – base faiblement protonée- (taux de dissociation $\alpha \leq 10\%$)

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_b + pC) \text{ valable si } pOH \leq pK_b - 1 \text{ (et } pH \geq 7,5).$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a - pC) \text{ valable si } pH \geq pK_a + 1 \text{ (et } pH \geq 7,5.)$$

2^{ème} cas : RP fortement avancée – base fortement protonée- (taux de dissociation $\alpha \geq 90\%$)

$$pOH = -\log\left(\frac{C}{C^0}\right) = pC \text{ ou } pH = pK_e - pC$$

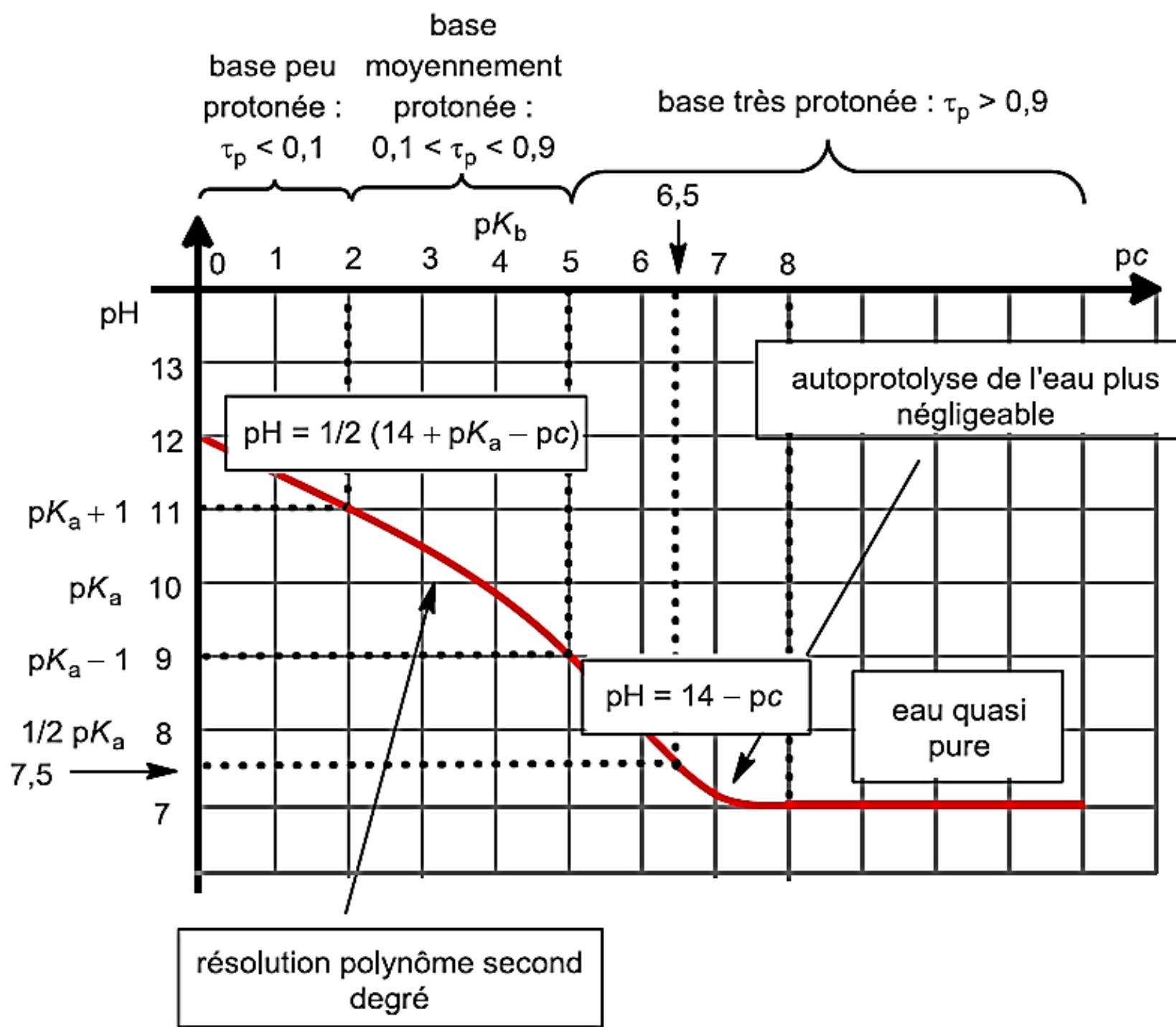
valable si $pH \leq pK_a - 1$ (et $pH \geq 7,5$).

*Aucune
formule à
retenir*

3^{ème} cas : RP moyennement avancée – base moyennement protonée- (taux de dissociation $10\% \leq \alpha \leq 90\%$)

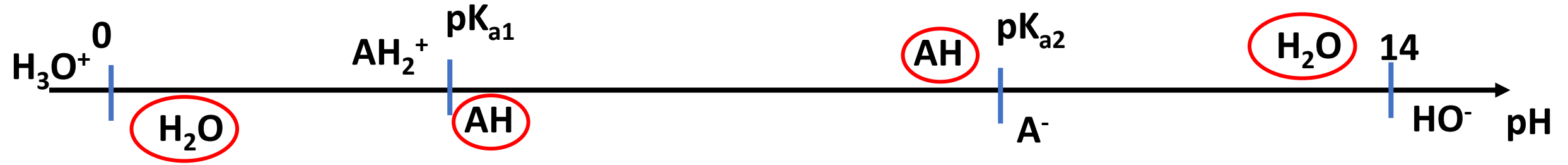
$$\omega^2 + K_b \omega C^0 - K_b C C^0 = 0$$

(Valable si $pH \geq 7,5$).

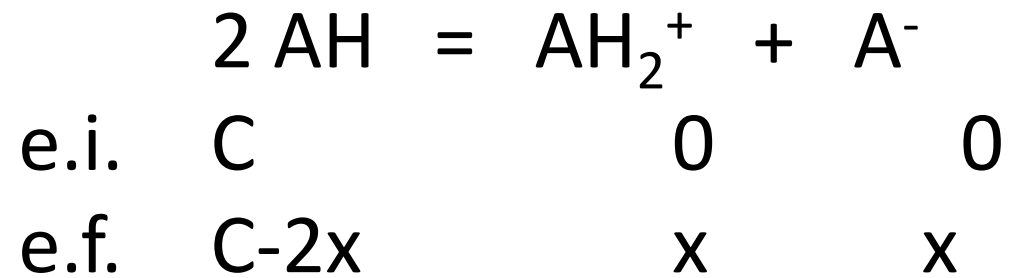


Solution d'ampholyte

On considère une solution dans laquelle on a introduit une espèce ampholyte, à la concentration .



$K < 1$ (car domaines qui se recouvrent):



$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{x^2}{(C - 2x)^2}$$

Calcul du pH : sans détermination de x

A l'équilibre, toutes les relations de Guldberg et Waage sont vérifiées et $[AH_2^+] = [A^-]$:

$$K_{a1} = \frac{[AH]h}{[AH_2^+].C^\circ} \text{ et } K_{a2} = \frac{[A^-]h}{[AH].C^\circ} \Rightarrow K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h}{C^\circ}\right)^2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Les solutions tampons

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par un apport modéré d'acide ou de base ou par dilution modérée.

Pouvoir tampon

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon β :

$$\beta = \left| \frac{dc_b}{dpH} \right| = \left| \frac{dc_a}{dpH} \right|$$

Où dc_b et dc_a sont respectivement les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort qui produisent les variations $|dpH|$ du pH de la solution. Le pouvoir tampon β s'exprime en mol.L^{-1} . Plus le pouvoir tampon est élevé, plus le pH de la solution tampon est stable malgré les perturbations.

On peut démontrer (cours suivant titrages) que le pouvoir tampon est d'autant plus élevé que :

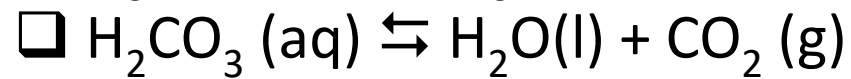
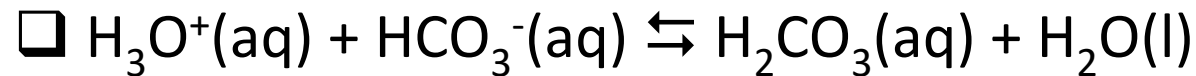
- le pH est proche du pKa des couples utilisés pour fabriquer le tampon.
- la concentration totale en espèces acido-basiques est importante.

pH des liquides biologiques humains

Le pH doit être compris en 7,3 et 7,4 dans le milieu extracellulaire (lymphe, liquide céphalo-rachidien), entre 7,37 et 7,43 (très précis!) dans le sang artériel, entre 7,2 et 7,3 dans le milieu intracellulaire (cellules sanguines et tissulaires), et entre 1,2 et 3,0 dans l'estomac.

D'infimes variations de pH de ces milieux suffisent à perturber le métabolisme : une baisse de 0,3 unité de pH du sang provoque le coma, une de 0,5, la mort.

Les espèces impliquées dans **la régulation de pH sanguin** sont les ions oxonium H_3O^+ , les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- , le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau. Ces espèces sont en équilibre :



Les concentrations en H_3O^+ et en HCO_3^- sont maintenues constantes dans le sang. Diagramme de prédominance des formes acido-basiques du CO_2 :

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ ou $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

HCO_3^-

CO_3^{2-}

pH

6,4

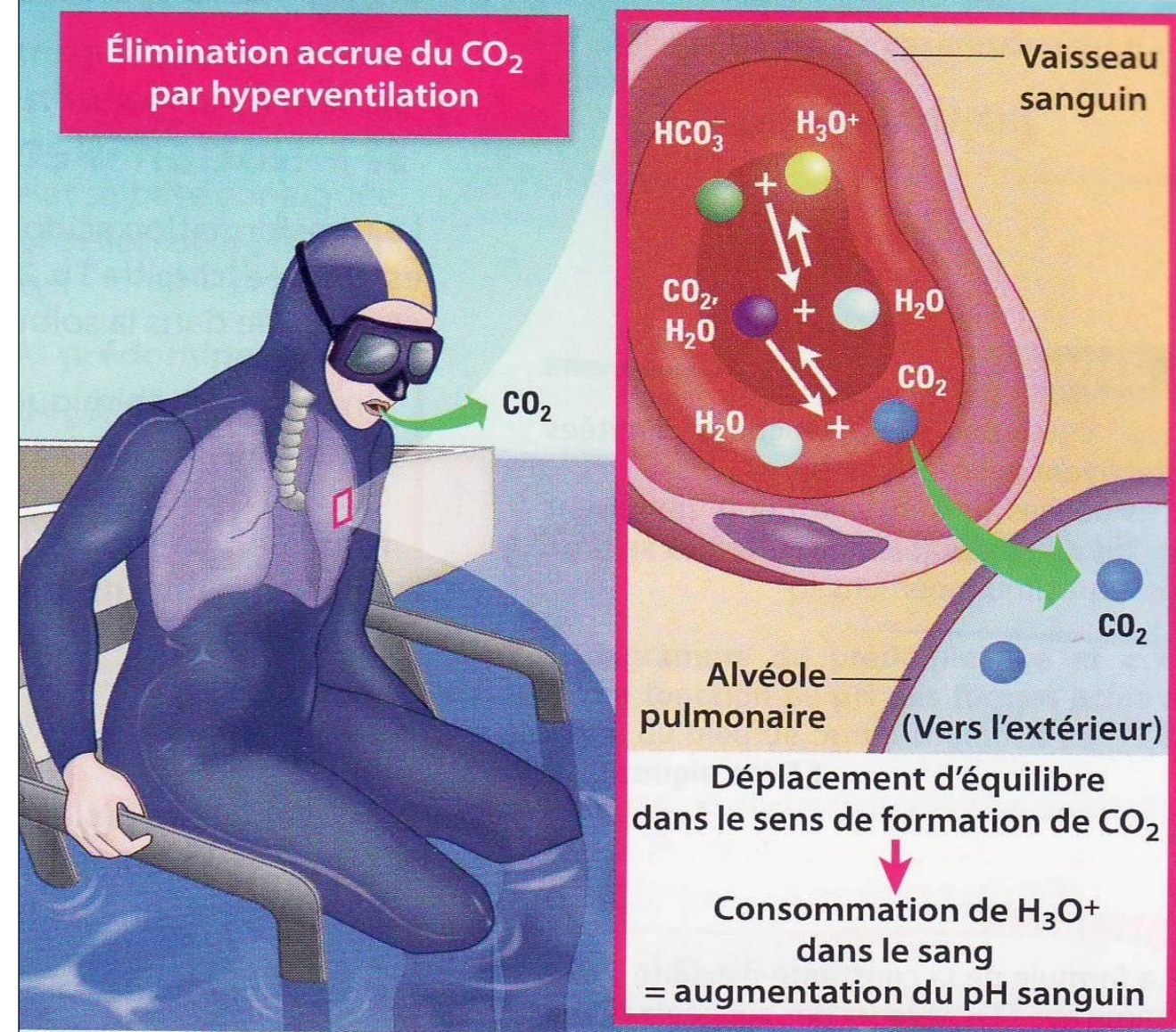
10,3



La syncope du plongeur débutant

« Les plongeurs se concentrent, le coup d'envoi va être donné. Un des concurrents adopte un rythme respiratoire rapide et profond (on parle d'hyperventilation). Comme beaucoup de plongeurs en apnée débutants, il pense qu'il pourra ainsi absorber un maximum de dioxygène et rejeter un maximum de dioxyde de carbone, ce qui lui permettra de descendre plus profondément. Malheureusement, au moment où les autres candidats plongent, il s'écroule sur le pont du bateau : c'est la syncope. »

*D'après L.Counillon,
« La régulation de l'acidité
dans l'organisme »,
Pour la science, juin 2001.*



Le malaise se règle généralement en ralentissant la respiration à cinq inspirations/expirations par minute, ce qui permet de rétablir l'équilibre oxygène- CO_2 (respirer dans un sac peut régler le problème).