

- Equilibres acido-basiques en solution aqueuse -

Notions et contenus	Capacités exigibles
- Couple acide-base. - Constante d'acidité K_a d'un couple, constantes d'acidité des deux couples acide-base de l'eau. - pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation. - Application aux acides aminés, point isoélectrique.	- Reconnaître un couple acide-base. - Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné. - 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.
- Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu.	- 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.
- 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 hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.	- 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.
- Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.	- 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. - (TP) Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.
- Solutions tampons.	- 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.

La notion d'acide et de base est un concept très général qui existe dans tous les solvants. Dans ce chapitre, on se limitera au cas des solutions aqueuses dont le solvant est l'eau, le solvant le plus utilisé, tant dans la vie courante que dans le domaine industriel. Les phénomènes liés à l'acido-basicité sont aussi de la plus grande importance dans le domaine biologique (la plupart des enzymes travaillent à des pH particuliers, le pH du sang est régulé par des réactions entre acides et bases afin qu'il ne subisse que de très faibles variations, la variation de son pH de seulement 0,1 unité pouvant entraîner la mort ...), mais aussi géologique (l'eau intervient par exemple dans la transformation des roches).

I- Théorie de Brönsted des acides et des bases (1923)

ACIDE de Brönsted, BASE de Brönsted

➤ **Application 1** : - CH_3COOH est un acide : en quelle espèce chimique est-il susceptible de se transformer ?

- NH_3 est une base : en quelle espèce chimique est-elle susceptible de se transformer ?

- H_3PO_4 est un triacide : en quelles espèces chimiques est-il susceptible de se transformer ?

- CO_3^{2-} est une dibase : en quelles espèces chimiques est-elle susceptible de se transformer ?

COUPLE Acide/Base

☛ Quand un acide perd un proton, il se transforme en **sa base conjuguée** et inversement, quand une base gagne un proton, elle se transforme en **son acide conjugué**. Si on note **AH** l'acide et **A⁻** sa base conjuguée, l'écriture **AH / A⁻** est appelée **COUPLE Acide/Base**.

➤ **Application 2** : Quels sont les différents couples acide/base associés aux espèces chimiques de l'Application 1.

☛ Certaines espèces chimiques ont la **particularité d'intervenir dans 2 couples Acide/Base différents** ; dans le premier, en tant qu'acide, et dans le second, en tant que base. On dit de cette espèce qu'**elle est AMPHOTERE** (adjectif) ou que c'est **UN AMPHOLYTE** (nom commun).

🔗 **Application 3** : - L'eau est une espèce amphotère. Ecrire les deux couples acide/base mis en jeu.

- Quels sont les espèces amphotères parmi celles écrites dans l'Application 2.

☛ Le proton H^+ n'existe pas à l'état libre dans l'eau : il n'est qu'échangé. Autrement dit, l'acide A_1H d'un couple A_1H / A_1^- ne pourra jouer son rôle d'acide que s'il existe dans le milieu la base A_2^- d'un couple A_2H / A_2^- susceptible de fixer le proton libéré.

Il se produit alors la **réaction acido-basique** : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$.

🔗 **Application 4** : Ecrire l'équation chimique relative à la transformation chimique se produisant entre l'acide éthanóïque et l'ammoniaque.

☛ L'autoprotolyse de l'eau est une **réaction chimique particulière se produisant dans n'importe quelle solution aqueuse**. L'eau étant une espèce amphotère, certaines molécules d'eau (acides de Brönsted) peuvent perdre un proton H^+ qui sera récupéré par d'autres molécules d'eau (base de Brönsted) selon l'équation chimique :

II- Classification des acides et des bases

1) Force des acides et des bases

a/ Acides forts & bases fortes

Propriété :

Exemples : - le chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)} : HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.
 - l'acide nitrique $HNO_{3(l)} : HNO_{3(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NO_3^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.
 - l'acide sulfurique $H_2SO_{4(l)} : H_2SO_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HSO_4^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ (seule la 1^{ère} acidité est forte).



La réaction étudiée est totale car la base conjuguée A^- d'un acide fort **n'a pas la capacité de capter de proton H^+** : on dit que cette **base est indifférente**.

Propriété :

Exemples : - l'ion amidure $NH_2^-_{(aq)} : NH_2^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_{3(aq)} + HO^-_{(aq)}$.
 - l'ion éthanolate $C_2H_5O^-_{(aq)} : C_2H_5O^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.



La réaction étudiée est totale car l'acide conjugué AH d'une base forte **n'a pas la capacité de perdre de proton H^+** : on dit que cet **acide est indifférent**.

- Les solutions de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) et de potasse ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) sont des solutions de bases fortes couramment utilisées en chimie.

b/ Acides faibles & bases faibles**Acide FAIBLE**

Exemples :

- l'acide éthanóïque (= acide acétique) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} : \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- l'ion hydrogénosulfate $\text{HSO}_4^{-}_{(\text{aq})} : \text{HSO}_4^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} : \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- le dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_2_{(\text{aq})} : \text{CO}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- l'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{l})} : \text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en acide faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

Nom de l'acide faible	K_A	$\text{p}K_A$	τ_F
Acide chloreux HClO_2	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,9	65,7 %
Acide éthanóïque	$2,51 \cdot 10^{-5}$	4,6	4,9 %
Ion ammonium	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	0,03 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'acide éthanóïque de concentration molaire en soluté apporté variables à 25°C

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	4,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	14,6 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	39,1 %

Propriété :**Base FAIBLE**

Exemples :

- l'ammoniaque $\text{NH}_3_{(\text{aq})} : \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$.
- l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} : \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$.
- l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} : \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$.



L'ammoniac correspond à l'espèce $\text{NH}_3_{(\text{g})}$ alors que l'ammoniaque est l'espèce $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$.

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en base faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

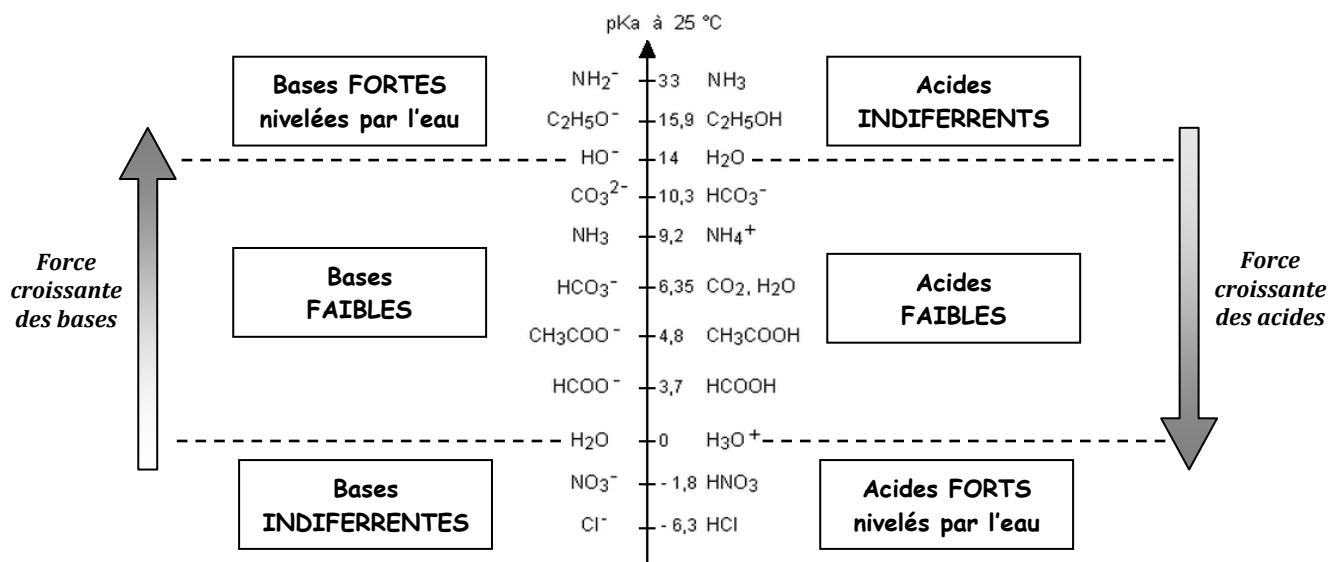
Nom de la base faible	K_A	$\text{p}K_A$	τ_F
Ion hydrogénocarbonate	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5	0,18 %
Ammoniaque	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	3,9 %
Ion carbonate	$5,03 \cdot 10^{-11}$	10,3	13,2 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'ammoniaque de concentration molaire en soluté apporté variables à 25°C

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	3,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	11,8 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	32,6 %

Propriété :**2) Classification sur une échelle d'acidité**

Les conclusions précédentes montrent que la force ou la faiblesse d'un acide ou d'une base peut se déduire de la comparaison de la valeur des $\text{p}K_A$ des différents couples Acide/Base. C'est ce que résume l'échelle reproduite page suivante.



III- Répartition des espèces acido-basiques selon le pH

1) Définition du pH d'une solution aqueuse

On évalue l'acidité d'une solution en utilisant le **pH** (pour « potentiel Hydrogen »), dont la définition a été proposée en 1909 par **Sørensen** (chimiste danois (1868-1939)).

Le pH dépend donc de la concentration molaire en ion oxonium H_3O^+ de la solution. Selon sa valeur, on pourra alors dire qu'une solution est acide, basique ou neutre. Par exemple, à 25 °C, une solution sera :

- **NEUTRE** si : _____
- **ACIDE** si : _____
- **BASIQUE** si : _____



L'estimation du pH d'une solution aqueuse peut se faire en utilisant du **papier-pH** mais une mesure plus précise nécessite l'utilisation d'un **pH-mètre** (voir TP Chimie 06).

2) Diagramme de PREDOMINANCE d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

♦ **AH prédomine sur A^-** si :

$[\text{AH}]_F > [\text{A}^-]_F \Leftrightarrow$

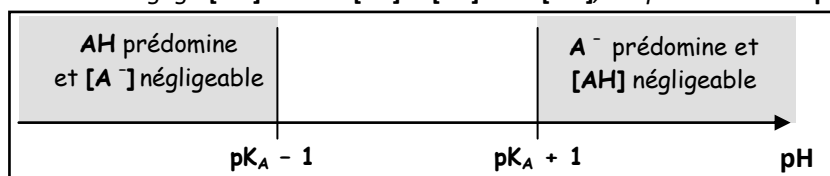
♦ **A^- prédomine sur AH** si :

$[\text{A}^-]_F > [\text{AH}]_F \Leftrightarrow$

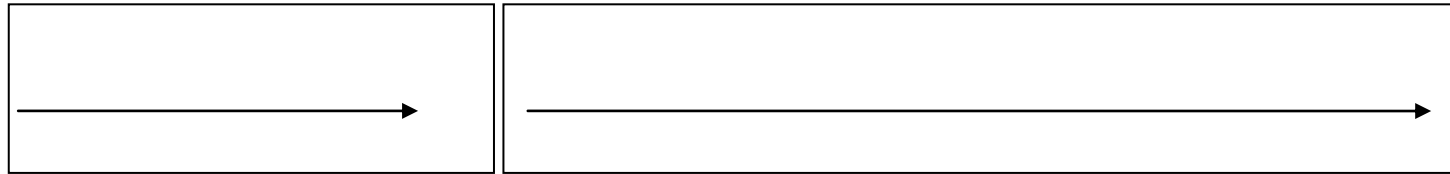


On rencontre parfois des **diagrammes de prédominance à 10 %** pour lesquels :

- on néglige $[\text{A}^-]$ devant $[\text{AH}]$ si $[\text{AH}] > 10 [\text{A}^-]$, ce qui est le cas si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$;
- on néglige $[\text{AH}]$ devant $[\text{A}^-]$ si $[\text{A}^-] > 10 [\text{AH}]$, ce qui est le cas si $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$;



➤ **Application 5** : Dessiner le diagramme de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_\text{A} = 4,6$) puis celui de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui est un diacide caractérisé par deux valeurs de pK_A ($\text{pK}_{\text{A1}} = 1,2$; $\text{pK}_{\text{A2}} = 4,3$).



b/ Application aux acides aminés

Par définition, les acides aminés possèdent tous au moins un groupe carboxyle et un groupe amino. Or, les acides carboxyliques et les amines ont tous les deux des propriétés acido-basiques. Dans les acides aminés :

- le groupe **CARBOXYLE** a un caractère d'acide faible avec $\text{pK}_\text{A} (\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) \approx 1-4$;
- le groupe **AMINO** a un caractère de base faible avec $\text{pK}_\text{A} (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) \approx 8-11$;

➤ **Application 6** : Dessiner le diagramme de prédominance de l'alanine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ dont les pK_A valent respectivement 2,3 et 9,6.

3) Diagramme de DISTRIBUTION d'un couple Acide/Base

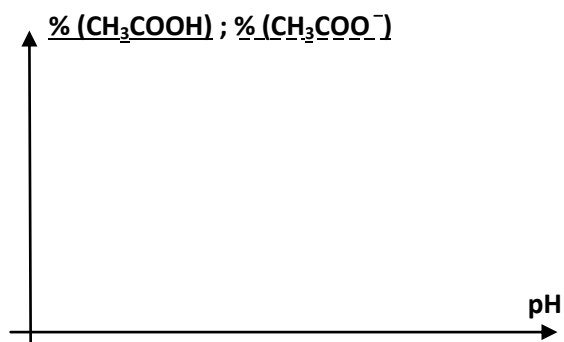
a/ Principe de construction

Le diagramme de distribution d'un couple Acide/Base apporte plus d'informations que le diagramme de prédominance : en effet, pour un pH donné, **il permet de connaître les proportions exactes d'un acide et de sa base conjuguée dans le mélange étudié.**

Exemple : pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, on montre que :

$$\begin{cases} \%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_\text{A}}} \\ \%(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_\text{A}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_\text{A}}} \end{cases}$$

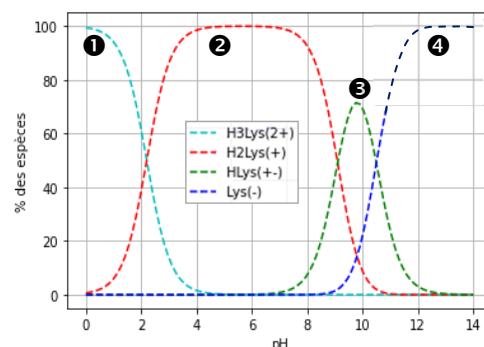
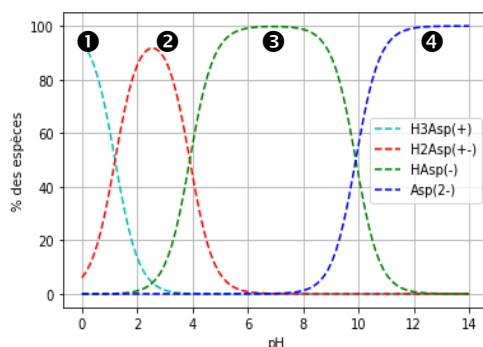
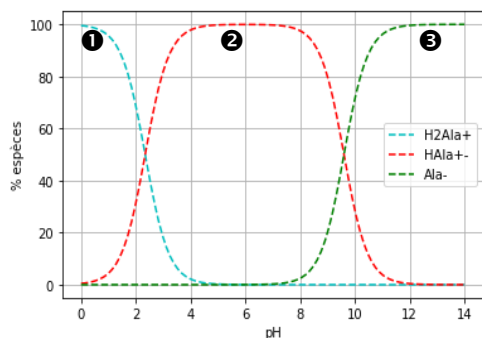
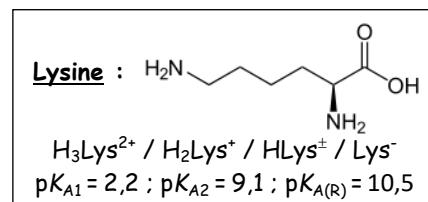
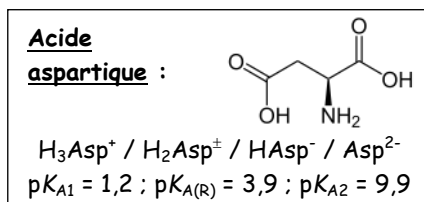
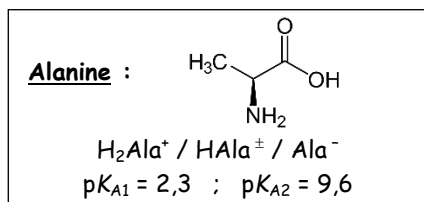
En renseignant la valeur du pK_A , un logiciel de simulation permet alors de tracer les courbes $\%(\text{CH}_3\text{COOH})$ et $\%(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ en fonction du pH, ce qui conduit au graphique ci-contre.



Quelle grandeur caractéristique d'un couple acide/base peut-on relever sur un diagramme de distribution ?

b/ Application aux acides aminés

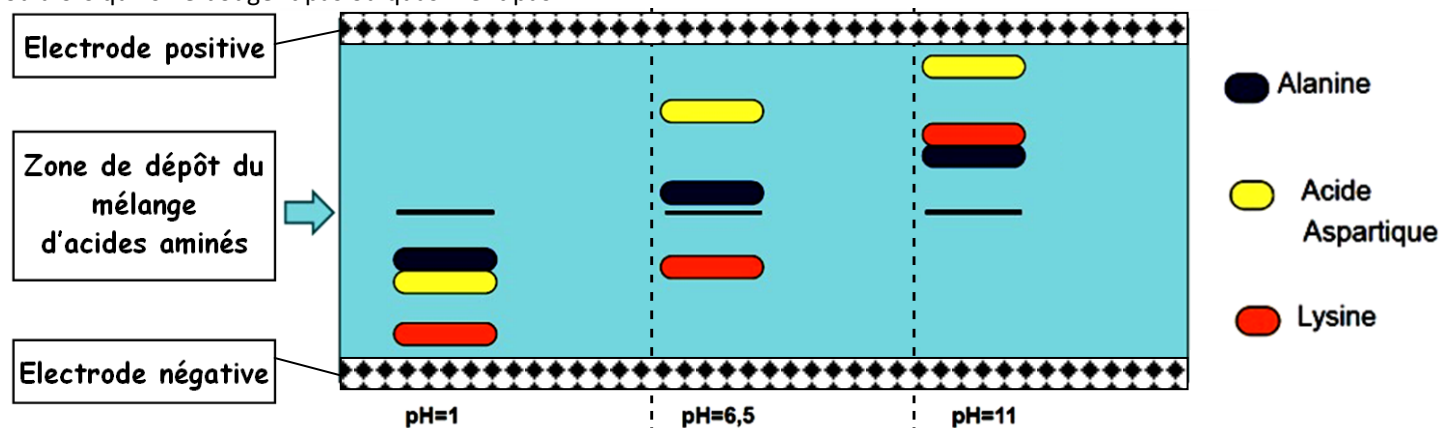
On donne ci-dessous le diagramme de distribution des différentes espèces acido-basiques issues de l'alanine, de l'acide aspartique et de la lysine.



➤ **Application 7** : Pour chaque diagramme de distribution, attribuer les courbes ①, ②, ③ et ④ à une espèce chimique.

Les diagrammes précédents montrent que la charge globale que portent les acides aminés diffère selon le pH pour un acide aminé donné mais elle varie aussi pour un pH donné selon l'acide aminé considéré.

Cette propriété est mise à profit quand on réalise une **ELECTROPHORESE** en biologie, technique permettant notamment la séparation des mélanges d'acides aminés. Une goutte de mélange est déposée au centre d'un support dont le pH est fixé puis est soumis à un champ électrique créé par deux électrodes, l'une chargée positivement et l'autre chargée négativement. Au bout d'un certain temps, on constate que certains acides aminés se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes, ou alors qu'ils ne bougent pas ou quasiment pas.



➤ **Application 8** : Interpréter les déplacements observés sur les plaques d'électrophorèse ci-dessus.

Les tables de données concernant les acides aminés mentionnent un pH particulier appelé « **point ISOELECTRIQUE** » :

Définition :

➤ **Application 9** : le point isoélectrique de l'alanine, de l'acide aspartique et de la lysine valent respectivement 6,0 – 2,8 et 9,7. Expliquer qualitativement où se situent ces pH particuliers sur les diagrammes de distribution.

➤ **Application 10** : Dans quel sens se déplacent les acides aminés : - si $\text{pH} < \text{pI}$?
- si $\text{pH} > \text{pI}$?
- si $\text{pH} \approx \text{pI}$?

IV- Composition d'un état final

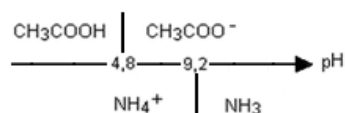
1) Aspect qualitatif

a/ Utilisation des diagrammes de prédominance

Pour savoir quelles espèces chimiques seront présentes une fois un mélange d'acide et de base réalisé, on peut se contenter de réaliser un diagramme de prédominance. Pour cela, on reporte sur un axe de pH les domaines de prédominance des différentes espèces mises en solution et de leurs espèces conjuguées. Deux situations sont donc envisageables :

- **Les domaines de prédominance de l'acide et de la base mélangés ont un DOMAINE DE pH COMMUN** : il n'y a alors pas de réaction et le pH de la solution obtenue sera une valeur située dans ce domaine commun ;
- **Les domaines de prédominance de l'acide et de la base mélangés n'ont PAS DE DOMAINE DE pH COMMUN** : ces deux espèces ne peuvent donc pas coexister et réagissent l'une sur l'autre jusqu'à obtention d'espèces présentant un domaine de pH commun pour leur domaine de prédominance.

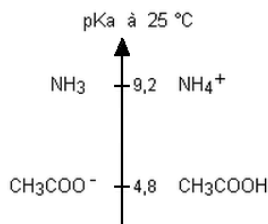
➤ **Application 11** : Un mélange contenant de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac évoluera-t-il ?



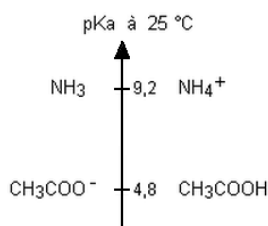
b/ Calcul d'une constante d'équilibre

Comme on l'a vu dans le **cours de Chimie 04**, la valeur de la constante d'équilibre est un bon indicateur du caractère favorable ou non de la réaction chimique envisagée. Dans le cas des réactions acido-basiques, **la constante d'équilibre de la réaction s'exprime en fonction des pK_A des deux couples Acide/Base mis en jeu.**

➤ **Application 12** : a) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque en fonction de pK_{A1} ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) et de pK_{A2} ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$). Faire l'application numérique.



b) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions éthanoate et les ions ammonium en fonction de pK_{A1} ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) et de pK_{A2} ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$). Faire l'application numérique.



Règle du GAMMA :

→ La constante d'équilibre d'une réaction entre un acide et une base est donnée par la relation $K^0 = 10^{|\Delta pK_A|}$ à condition que le réactif du haut soit relié au réactif du bas par un **gamma dessiné dans le sens des aiguilles d'une montre** ; une telle réaction est généralement **thermodynamiquement favorisée**.

→ Si le réactif du haut est relié au réactif du bas par un **gamma dessiné dans le sens inverse des aiguilles d'une montre**, la constante d'équilibre est donnée par la relation $K^0 = 10^{-|\Delta pK_A|}$ et la réaction est généralement **peu favorisée thermodynamiquement**.

2) Aspect quantitatif

Pour connaître plus précisément les quantités de matière ou les concentrations molaires des espèces majoritairement présentes une fois la transformation chimique terminée, on l'étudie par la méthode simplifiée ci-dessous.

Méthode de la REACTION PREPONDERANTE :

- ➊ Faire la liste de toutes les espèces présentes à l'état initial, y compris l'eau !
- ➋ Placer les couples acido-basiques auxquels appartiennent ces espèces (ne pas oublier les couples de l'eau) sur une échelle d'acidité (axe de pK_A) et entourer les espèces recensées dans l'étape ➊.
- ➌ Identifier la réaction prépondérante, c'est à dire celle qui a la constante d'équilibre la plus grande : il s'agit de la réaction qui engage l'acide présent le plus fort sur la base présente la plus forte. Cette année, ce sera l'unique réaction à considérer et son étude via un tableau d'avancement ou un tableau d'avancement volumique permettra de déterminer la composition finale du système, notamment son pH via $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$ ou à l'aide de la relation $\text{pH} = pK_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_F}{[\text{HA}]_F} \right)$ si $[\text{A}^-]_F$ et $[\text{HA}]_F$ sont connues.
- ➍ Pour s'assurer de la cohérence des résultats obtenus, on pourra vérifier que le pH obtenu est en accord avec les domaines de prédominance des espèces majoritairement présentes.

➤ **Application 13** : Déterminer la valeur du pH des solutions suivantes.

a) Solution aqueuse d'acide éthanoïque à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{ Na}^+_{(\text{aq})}, \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$) à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

d) Mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ammoniaque à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données :

pK_{A1} ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) = 4,8 ;
 pK_{A2} ($\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$) = 12,9 ;
 pK_{A3} ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$) = 6,4 ;
 pK_{A4} ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) = 10,4 ;
 pK_{A5} ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$) = 9,2.

3) Un mélange particulier : les solutions tampons

- Définition :

- Composition :

➤ Application 14 :

a) Calculer le pH de la solution tampon obtenue si on mélange $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 80,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

Données : $\text{pK}_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.

b) A l'aide d'un tableau d'avancement (en mol), montrer que le mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration molaire $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_3 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'obtenir une solution tampon de pH quasiment équivalent à celui de l'Application 14a.

➔ Les solutions tampons en milieu biologique

Le contrôle du pH est fondamental pour de nombreux milieux biologiques : l'activité des protéines, comme les enzymes, et la vie en général, ne sont possibles que dans des domaines de pH limités, qui stabilisent les conformations actives des macromolécules biologiques et optimisent la vitesse des réactions chimiques. Ainsi le pH du sang doit être maintenu voisin de 7,4 à 37 °C : cela est possible grâce, entre autres, à des couples acide-base qui font du sang un milieu tamponné.

Notre corps est constitué de 65 à 75 % d'eau. C'est donc essentiellement en milieu aqueux que se déroulent les processus métaboliques et les réactions chimiques qu'il nécessite. Le bon fonctionnement des enzymes, qui en sont les catalyseurs, dépend du pH des différentes solutions, qui doit toujours se situer dans une fourchette idéale de valeurs.

Par exemple, il doit être compris entre 7,3 et 7,4 dans le milieu extracellulaire (lymphe, liquide céphalo-rachidien), entre 7,37 et 7,43 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.

Au cours des activités métaboliques vitales (effort musculaire, respiration, digestion), des modifications incessantes de la composition chimique du sang, comme les accumulations d'acides, provoquent des variations de pH. Pour le maintenir constant, l'organisme dispose de différents systèmes tampons qui lui permettent de limiter ces écarts. Les échanges gazeux dans les poumons, la régulation rénale ainsi que le sang constituent les principaux systèmes tampons de l'organisme. Trois systèmes agissent dans le sang : le tampon dioxyde de carbone dissous/ion hydrogénocarbonate ($\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$), les protéines et le tampon phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})/\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$).

Les ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ constituent le tampon extracellulaire le plus important. À 37 °C, leur concen-

tration dans le sang est de $2,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle du $\text{CO}_2(\text{aq})$ est de $1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un excès d'acidité dans le sang entraîne la production de dioxyde de carbone, lequel est évacué par les poumons grâce à une protéine, l'hémoglobine (Fig. 1). La respiration réagit le plus rapidement en matière d'élimination des acides. Si une quantité excessive d'acides pénètre dans le sang, les poumons passent aussitôt en hyperventilation et expulsent donc plus de CO_2 . La régulation rénale du pH intervient un peu plus tard, mais elle permet d'éliminer des ions oxonium sans perdre les ions hydrogénocarbonate, lesquels sont en effet réabsorbés et réinjectés dans le sang.



Fig. 1 L'hémoglobine des globules rouges permet le transport du dioxyde de carbone dans le sang.

➤ Application 15 :

a) Montrer que le pH du sang est bien imposé par le couple $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ dont le pK_A à 37 °C vaut 6,1.

b) Déterminer la valeur du rapport $[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})]$ si ce couple contribue effectivement à tamponner le sang (à 37 °C, $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 6,8$).