

## - Equilibres acido-basiques en solution aqueuse -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couple acide-base.</li> <li>- Constante d'acidité <math>K_a</math> d'un couple, constantes d'acidité des deux couples acide-base de l'eau.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconnaître un couple acide-base.</li> <li>- Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation.</li> <li>- Application aux acides aminés, point isoélectrique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance.</li> <li><b>(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.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.</li> <li>- Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 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.</li> <li>- 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 hydrogénécarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 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 <math>K_a</math>).</li> <li>- Citer l'influence de la constante d'acidité <math>K_a</math> 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.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse.</li> <li>- Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires.</li> <li>- 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.</li> <li><b>- (TP) Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solutions tampons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Citer les propriétés d'une solution tampon et les relier à sa composition.</li> <li>- Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques et géologiques.</li> </ul>

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 & BASE de Brönsted

- Un **ACIDE de Brönsted** est une espèce chimique capable de *perdre un (ou plusieurs) proton(s)  $H^+$* .
- Une **BASE de Brönsted** est une espèce chimique capable de *gagner un (ou plusieurs) proton(s)  $H^+$* .

☞ **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.

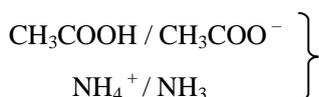
- Quels sont les espèces amphotères parmi celles écrites dans l'Application 2.

## REACTION acido-basique

☛ Une **REACTION acido-basique** est une réaction chimique au cours de laquelle l'acide  $A_1H$  d'un couple  $A_1H / A_1^-$  cède un proton  $H^+$  à la base  $A_2^-$  d'un couple  $A_2H / A_2^-$ .

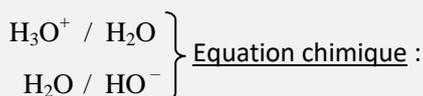
Cet échange de proton est modélisé par l'écriture de l'équation chimique suivante :  $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$ .

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



## AUTOPROTOLYSE de l'eau

☛ 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 Brønsted) peuvent perdre un proton  $H^+$  qui sera récupéré par d'autres molécules d'eau (base de Brønsted) selon l'équation chimique :



Constante d'équilibre :

Grandeurs associées :

## II- Classification des acides et des bases

### 1) Force des acides et des bases

#### a/ Acides forts & bases fortes

## Acide FORT

**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<sup>ère</sup> 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**.

## Base FORTE

**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

Constante d'équilibre = Constante d'acidité :

Grandeurs associées :

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

### → 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  $\tau_F$  pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

Nom de l'acide faible	$K_A$	$\text{p}K_A$	$\tau_F$
Acide chloreux $\text{HClO}_2$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,9	65,7 %
Acide éthanoïque	$2,51 \cdot 10^{-5}$	4,6	4,9 %
Ion ammonium	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	0,03 %

Valeur du taux d'avancement final  $\tau_F$  pour des solutions d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté variables à  $25^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	$\tau_F$
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	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 %

Propriétés :

Base FAIBLE

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



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

### → 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  $\tau_F$  pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

Nom de la base faible	$K_A$	$\text{p}K_A$	$\tau_F$
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 %

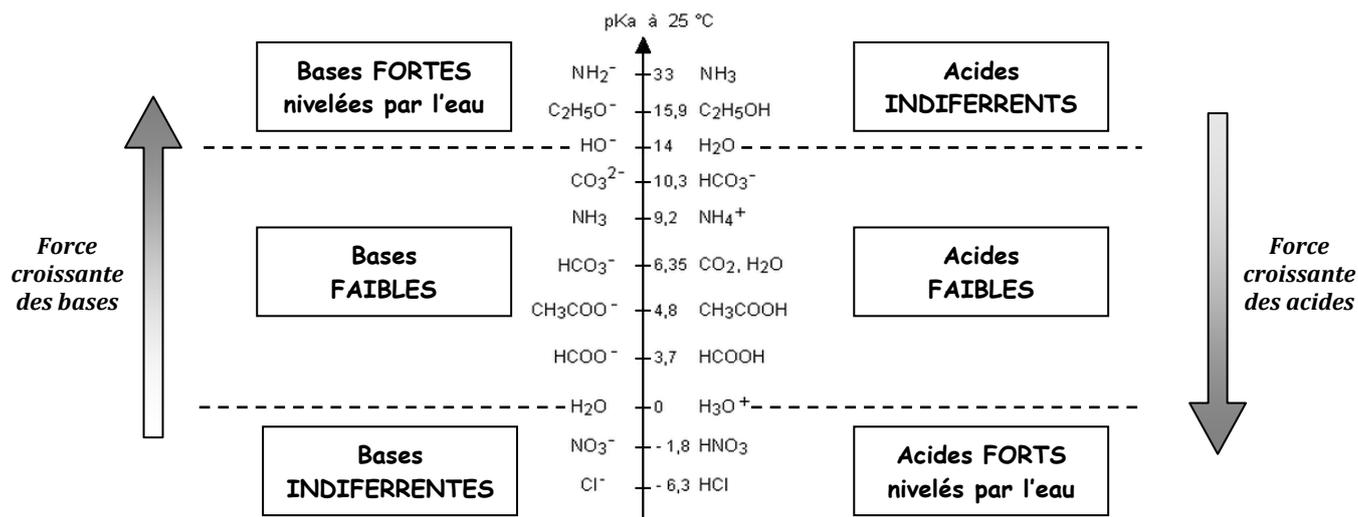
Valeur du taux d'avancement final  $\tau_F$  pour des solutions d'ammoniaque de concentration molaire en soluté apporté variables à  $25^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	$\tau_F$
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	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 %

Propriétés :

## 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  $pK_A$  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 :

• **ACIDE** si : \_\_\_\_\_ • **NEUTRE** 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

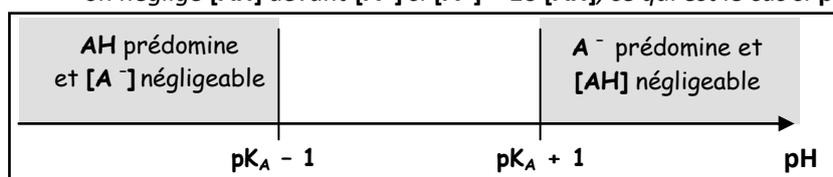
♦ **AH prédomine sur  $A^-$**  si :  
 $[AH]_F > [A^-]_F \Leftrightarrow$

♦  **$A^-$  prédomine sur AH** si :  
 $[A^-]_F > [AH]_F \Leftrightarrow$



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

- on néglige  $[A^-]$  devant  $[AH]$  si  $[AH] > 10 [A^-]$ , ce qui est le cas si  $pH < pK_A - 1$  ;
- on néglige  $[AH]$  devant  $[A^-]$  si  $[A^-] > 10 [AH]$ , ce qui est le cas si  $pH > pK_A + 1$  ;



➤ **Application 5** : Dessiner le diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui est un monoacide caractérisé à  $25^\circ\text{C}$  par  $\text{pK}_A = 4,6$ .



➤ **Application 5bis** : Dessiner le diagramme de prédominance de l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  qui est un diacide caractérisé à  $25^\circ\text{C}$  par deux valeurs de  $\text{pK}_A$  ( $\text{pK}_{A1} = 1,2$  ;  $\text{pK}_{A2} = 4,3$ ).



### b/ Application aux acides aminés

Par définition, les acides aminés possèdent tous au moins un groupe 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  $\text{pK}_A (\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) \approx 1-4$  ;
- le groupe **AMINO** a un caractère de base faible avec  $\text{pK}_A (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) \approx 8-11$  ;

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



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

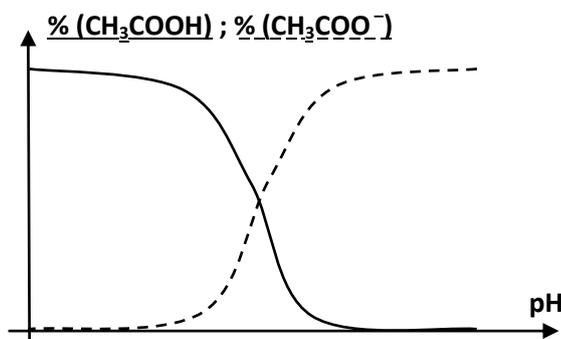
### a/ Principe de construction

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 :

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

En renseignant la valeur du  $\text{pK}_A$ , 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.



\* **Démonstration** :

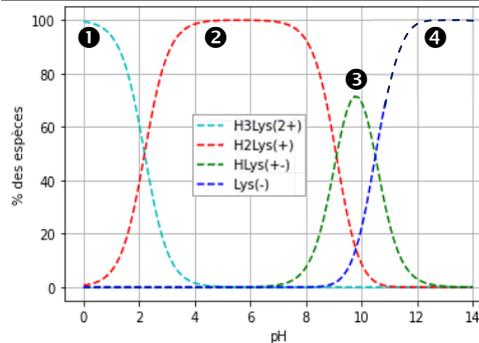
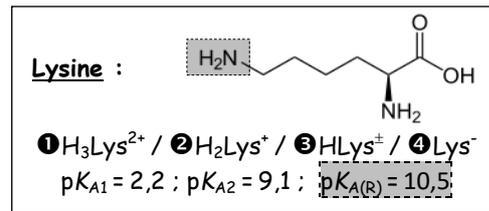
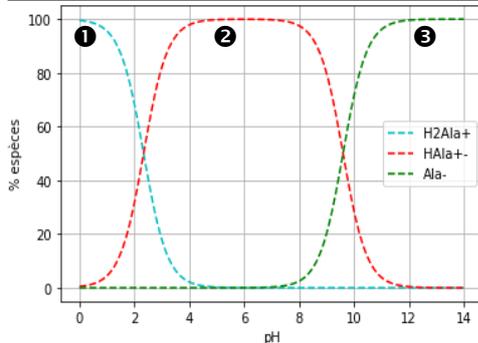
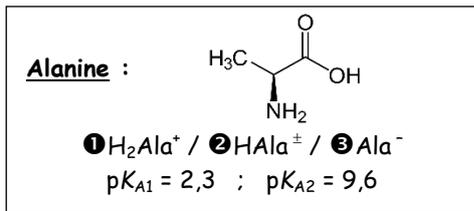
$$\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}}$$

$$\text{Or, } K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \times C^\circ} \quad \text{donc} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_A \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{pK}_A} \times C^\circ}{10^{-\text{pH}} \times C^\circ} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$$

$$\text{On a donc bien : } \boxed{\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}}} \quad \{\text{Démonstration similaire avec } \%(\text{CH}_3\text{COO}^-)\}$$

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

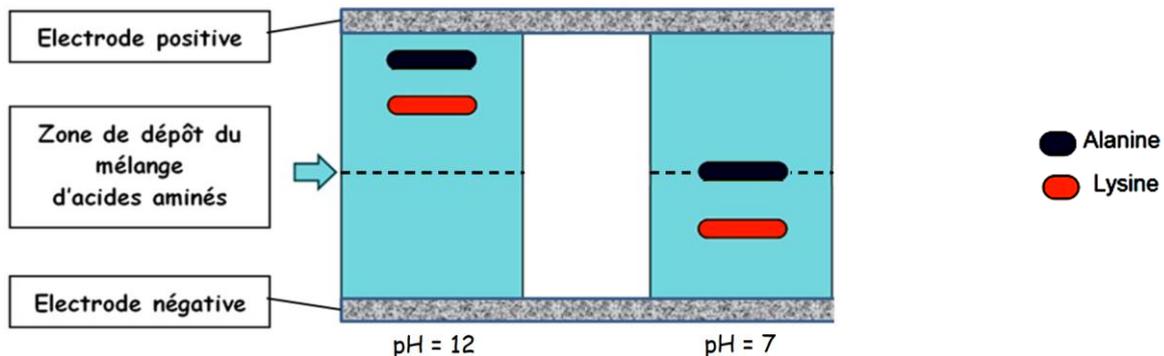
On donne ci-dessous le diagramme de distribution des différentes espèces acido-basiques issues de l'alanine et de la lysine qui sont deux acides aminés.



Les diagrammes précédents montrent que **la charge globale portée par l'espèce majoritaire dépend :**

- **du pH** pour un acide aminé donné ;
- **de l'acide aminé** pour un pH donné.

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 7 :** A l'aide des diagrammes de distribution de l'alanine et de la lysine, 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 8 :** les points isoélectriques de l'alanine et de la lysine valent respectivement 6,0 et 9,7. Repérer ces valeurs sur les diagrammes de distribution et expliquer qualitativement où se situent ces pH particuliers.

➤ **Application 9 :** Dans quel sens se déplacent les acides aminés : - si  $pH < pI$  ?  
 - si  $pH > pI$  ?  
 - si  $pH \approx pI$  ?

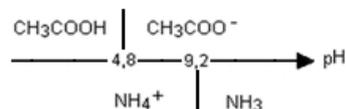
## IV- Composition d'un état final

### 1) Aspect qualitatif : 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 10** : Un mélange contenant de l'acide éthanóïque et de l'ammoniac évoluera-t-il ?

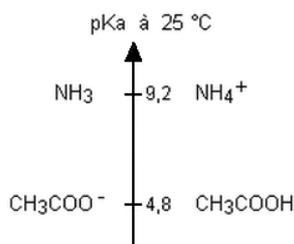


### 2) Aspect quantitatif : calcul d'une constante d'équilibre

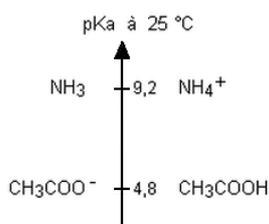
#### a/ Méthode de calcul

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 ; il faut donc savoir la calculer. Dans le cas des réactions acido-basiques, **la constante d'équilibre de la réaction s'exprime en fonction des pK<sub>A</sub> des deux couples Acide/Base mis en jeu.**

➤ **Application 11** : a) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniaque en fonction de pK<sub>A1</sub> (CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) et de pK<sub>A2</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>). Faire l'application numérique.



b) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions éthanóate et les ions ammonium en fonction de pK<sub>A1</sub> (CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) et de pK<sub>A2</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>). Faire l'application numérique.



#### Conclusion :



On rencontre parfois la **règle du GAMMA** pour calculer une constante d'équilibre : si on note  $\Delta pK_A$  la différence de pK<sub>A</sub> entre les deux couples acide/base mis en jeu dans la réaction chimique, la constante d'équilibre est donnée par la relation  $K^\circ = 10^{|\Delta pK_A|}$  si le réactif du haut est relié au réactif du bas par un **gamma dessiné dans le sens des aiguilles d'une montre**.

En revanche, 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  $K^\circ = 10^{-|\Delta pK_A|}$ .

#### b/ Application : composition finale d'un système

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.

- 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<sub>A</sub>) et entourer les espèces recensées dans l'étape ➊.

③ 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  $[H_3O^+]_F$  ou à l'aide de la relation  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_F}{[HA]_F}\right)$  si  $[A^-]_F$  et  $[HA]_F$  sont connues.

④ 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 12** : Déterminer la valeur du pH des solutions suivantes.

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

b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ( $2 Na^+_{(aq)}, S^{2-}_{(aq)}$ ) 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 éthanóique 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 :  $pK_{A1} (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$  ;  
 $pK_{A2} (HS^- / S^{2-}) = 12,9$  ;  
 $pK_{A3} (CO_2, H_2O / HCO_3^-) = 6,4$  ;  
 $pK_{A4} (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,4$  ;  
 $pK_{A5} (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ .

### 3) Un mélange particulier : les solutions tampons

• Définition :

• Composition :

➤ **Application 13** :

a) Calculer le pH de la solution tampon obtenue si on mélange  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'ammoniaque  $NH_3_{(aq)}$  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 ( $NH_4^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)}$ ) de concentration molaire  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Données :  $pK_A (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ .

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  $NH_3_{(aq)}$  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 ( $H_3O^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)}$ ) 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 13a.

#### ➔ 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 compris entre 7,3 et 7,4 dans le milieu extracellulaire, entre 7,37 et 7,43 dans le sang artériel, entre 7,2 et 7,3 dans le milieu intracellulaire 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 !

Or, au cours des activités métaboliques vitales (efforts musculaires, respiration, digestion ...), des modifications incessantes de la composition chimique du sang provoquent des variations de pH. Mais heureusement, celles-ci sont limitées, notamment grâce à deux systèmes tampons : **le tampon phosphate** ( $H_2PO_4^-_{(aq)} / HPO_4^{2-}_{(aq)}$  ;  $pK_A = 6,8$ ) et le **tampon dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate** ( $CO_2_{(aq)}, H_2O_{(l)} / HCO_3^-_{(aq)}$  ;  $pK_A = 6,1$ ).

➤ **Application 14** :

a) Dans le sang,  $[HCO_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[CO_2] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH du sang.

b) Déterminer la valeur du rapport  $[HPO_4^{2-}_{(aq)}] / [H_2PO_4^-_{(aq)}]$  si le tampon phosphate contribue effectivement à tamponner le sang artériel dont le pH est voisin de 7,4.