

Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 2 : Étude des systèmes siège de réactions acido-basiques

I. Couples acido-basique selon la définition de Brønsted, réactions acido-basique, constante d'acidité

1. Acide, base, polyacide, polybase, ampholyte
2. Les couples de l'eau
3. Réaction acido-basique
4. Constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique
5. Constantes d'acidité des couples de l'eau – produit ionique de l'eau K_e

II. Force des acides et des bases

1. Classement des acides et des bases
2. Échelle des pK_a
3. Notion d'acide/base fort(e)
4. Notion d'acide/base faible

III. pH d'une solution aqueuse et prédominance d'une espèce

1. Définition
2. pH de l'eau pure, échelle de pH conventionnelle
3. Diagrammes de prédominance et courbes de distribution
4. Cas des polyacides et des polybases
5. Solutions d'acide α -aminé – pH isoélectrique
6. Cas particulier des solutions tampon

IV. Détermination de l'état final d'un système siège de réactions acido-basiques : principes

1. Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique
2. Détermination de l'état final d'un système siège de transformations acido-basiques : notion de réaction prépondérante
3. Résolution de la loi de Guldberg et Waage avec approximation

V. Détermination du pH à l'état final d'un système siège de réactions acido-basiques : quelques exemples de situations classiques

1. Solution d'acide fort ou de base forte
2. Solution d'acide faible ou de base faible
3. Solution dans laquelle on a introduit un acide faible et sa base conjuguée

Extrait du programme de collège et de seconde

Mesure du pH

Modéliser, par l'écriture d'une équation de réaction l'action d'un acide sur le calcaire, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydroxyde de sodium en solution.

Extrait du programmes de terminale

Notions	Capacités exigibles
<p>Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H⁺ Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène H⁺ : acide et base de Brønsted, couple acide-base, réaction acide-base. Couples acide-base de l'eau, de l'acide carbonique, d'acides carboxyliques, d'amines. Espèce amphotère.</p> <p>Analyser un système chimique par des méthodes physiques pH et relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, concentration standard.</p> <p>Comparer la force des acides et des bases Constante d'acidité K_a d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau K_e. Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.</p> <p>Solutions courantes d'acides et de bases.</p> <p>Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante, cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés.</p> <p>Solution tampon</p>	<p>Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène, les couples acide-base mis en jeu et établir l'équation d'une réaction acide-base.</p> <p>Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.</p> <p>Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.</p> <p>Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H_3O^+, la valeur du pH de la solution et inversement.</p> <p>Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H_3O^+ apporté.</p> <p>Capacité mathématique</p> <p>Associer K_a et K_e aux équations de réactions correspondantes. Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.</p> <p>Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.</p> <p>Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.</p> <p>Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$), acide éthanóïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$), soude ou hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$), ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$).</p> <p>Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.</p> <p>Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.</p> <p>Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage. Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de $\text{p}K_a$ donné.</p> <p>Citer les propriétés d'une solution tampon.</p>

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	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>pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation.</p> <p>Application aux acides aminés, point isoélectrique.</p> <p>Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu.</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.</p> <p>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.</p> <p>Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</p> <p>Solutions tampons.</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>Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance. <i>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.</i></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>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).</p> <p>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>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.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse. (cf. TPs titrages)</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>

Extraits du rapport de jury du concours AGRO-VETO

- Environ un quart des candidats semble penser que la solution devient basique lorsqu'on dissout un acide dans l'eau...
- Les précisions des grandeurs classiques (pH...) doivent être connues : il est inutile de donner une valeur de pH au centième près, voire davantage, surtout en milieu excessivement acide ou basique, puisque la réponse de l'électrode ne donne accès, au maximum, qu'au dixième.
- Remarque sur l'oral : l'absence (rare) trop prononcée d'exigence en terme d'apprentissage mémoriel trouve ses limites : que penser d'un candidat ne connaissant aucune valeur, même approchée, des pK_a de composés simples, vus normalement plusieurs fois au cours de la préparation, a priori au programme de BCPST (acides aminés, par exemple), et ne pouvant, de ce fait, avoir accès rapidement à la compréhension d'un sujet ?

Valeurs à connaître

Échelle conventionnelle de pH dans l'eau : 0 – 14

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$, $pK_e = 14$

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = pK_e = 14$$

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$$

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

Acide fort : $pK_a < 0$, base forte : $pK_a > 14$

Acide/base faible : $pK_a > 0$ et $pK_a < 14$

Solides ioniques à connaître se dissociant dans l'eau (dissociation que nous considérerons totale si rien n'est précisé : on supposera que la saturation n'est pas atteinte et qu'il ne reste pas de solide)

Hydroxyde de sodium (ou soude) : $\text{NaOH}_{(s)}$

Équation de dissolution : $\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

Hydroxyde de potassium (ou potasse) : $\text{KOH}_{(s)}$

Équation de dissolution : $\text{KOH}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

Chlorure d'ammonium : $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$

Équation de dissolution : $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Éthanoate ou acétate de sodium : $\text{CH}_3\text{COONa}_{(s)}$

Équation de dissolution : $\text{CH}_3\text{COONa}_{(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(s)}$

base d'un couple : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

sans ptes AB

acide d'un couple : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ^{ammoniac}

base d'un couple

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

acide
éthanoïque

Couples acido-basique à connaître (nom, formule et type d'acide ou de base)

Couples faisant intervenir des acides forts

Acide sulfurique (acide fort) : H_2SO_4 , **ion hydrogénosulfate :** HSO_4^- , **ion sulfate :** SO_4^{2-}

Couples correspondants : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

Équations de dissociation : $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{HSO}_{4(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

$\text{HSO}_{4(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{SO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ (elle est parfois considérée comme quasi-totale)

Acide nitrique (acide fort) : HNO_3 , **ion nitrate :** NO_3^-

Couples correspondants : $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ (ion nitrate est donc une espèce indifférente, aucune propriété acido-basique)

Équation de dissociation : $\text{HNO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{NO}_{3(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

Chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique (acide fort) : HCl

Couple correspondant : HCl/Cl^- (l'ion chlorure est donc une espèce indifférente, aucune propriété acido-basique)

Équation de dissociation : $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{Cl}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

Couples acido-basiques faibles

Acide phosphorique : H_3PO_4 , **ion dihydrogéphosphate :** H_2PO_4^- , **ion hydrogéphosphate :** HPO_4^{2-} , **ion phosphate :** PO_4^{3-}

Couples correspondants : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$

Équations de dissociation : $\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

$\text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

$\text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{PO}_{4(aq)}^{3-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

Dioxyde de carbone dissout dans l'eau : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ou H_2CO_3 , **ion hydrogénocarbonate** : HCO_3^- , **ion carbonate** : CO_3^{2-}

Couples correspondants : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Équations de dissociation : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
 $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Acide éthanique ou acide acétique : CH_3COOH , **ion éthanoate ou ion acétate** : CH_3COO^-

Couple correspondant : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

Équation de dissociation : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Ion ammonium : NH_4^+ , **ammoniac** : NH_3

Couple correspondant : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Équation de dissociation : $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$



Cahier d'entraînement des prépas :

Fiche 24 : exercices 24.13 à 24.16

Les mathématiques utiles pour ce chapitre

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 :

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

Rappels des propriétés de la fonction logarithme et conséquence sur l'opérateur « p » :

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

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

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

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \quad \Rightarrow \quad pK_e = \text{pH} + \text{pOH}$$

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

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

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

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

Remarque : dans le cours et en exercice on écrira de manière simplifiée $\log x$ pour $\log_{10} x$

Liens internet intéressants :

Différences entre solution d'acide/base faible/fort : <https://phet.colorado.edu/fr/simulation/acid-base-solutions>

La couleur des hortensias : http://radium.net.espci.fr/esp/CONF/2008/C08_02/conf02_2008.htm

QCM de vérification de connaissance :



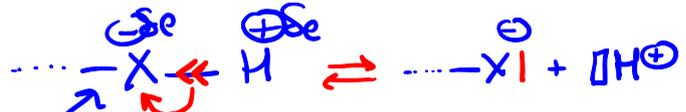
Introduction

De très nombreux systèmes sont le siège de réactions acido-basiques. Ces réactions participent à la vie et au développement de tout organisme vivant. Le but de ce chapitre est de connaître l'état d'équilibre d'un système dans lequel plusieurs espèces chimiques possédant des propriétés acido-basiques sont présentes, et de déterminer son pH. Ainsi par exemple, la stabilisation du pH du sang vers 7,4 s'explique par la présence de différents couples acido-basique permettant de tamponner le milieu

I. Couples acido-basique selon la définition de Brønsted, réactions acido-basique, constante d'acidité

1. Acide, base, polyacide, polybase, ampholyte

a. Couple acido-basique



Définitions :

- Une espèce chimique possédant une liaison $X-H$ polarisée (X étant plus électronégatif que H) est capable de céder un proton H^+ . Elle est appelée **acide** et est notée AH . (exemples de X classiques : O, N, F, Cl, Br, I)
- Une espèce chimique possédant un doublet non liant est capable de capter un proton H^+ . Elle est appelée **base** et est notée A^- .
- À tout acide AH correspond une base A^- dite conjuguée (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constitué un **couple acido-basique** noté AH/A^- .

Ex. d'espèces acides :

- Chlorure d'hydrogène HCl
- Acide éthanóïque ou acide acétique : CH_3COOH
- Ion ammonium : NH_4^+

Ex. d'espèces basiques :

- Ion hydroxyde : HO^-
- Ion éthanoate : CH_3COO^-
- Ammoniac : NH_3

On peut écrire une demi-équation acido-basique traduit l'échange formel de proton H^+ entre les deux (attention cette réaction seule n'existe pas car, il n'existe jamais d'ions H^+ en solution) :



ou AH^+/A

Les espèces acido-basiques ioniques sont forcément introduites en solution avec leur contre ion.



Exemple 1 : le chlorure d'ammonium NH_4Cl est un solide ionique qui se dissocie dans l'eau suivant la réaction d'équation : $NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. L'ion ammonium NH_4^+ qui est un acide (l'ion chlorure n'est pas une base en solution aqueuse)

Exemple 2 : la soude est un terme commun pour l'hydroxyde de sodium $NaOH$, qui se dissocie dans l'eau suivant la réaction d'équation : $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$. L'ion hydroxyde HO^- est une base, l'ion sodium ne possède pas de propriété acido-basique.

b. Polyacide, polybase, ampholyte

Définitions :

- Un **polyacide** est une espèce capable de céder plusieurs protons (un diacide est noté AH_2).
- Une **polybase** est une espèce capable de capter plusieurs protons (une dibase est notée A^{2-}).
- Un **ampholyte** est une espèce, à la fois, acide d'un couple et base d'un autre couple.

diacide AH_2/AH^+
dibase AH^+/A^{2-}

Ex. de diacide :

Acide sulfurique : H_2SO_4

Ex. de dibase :

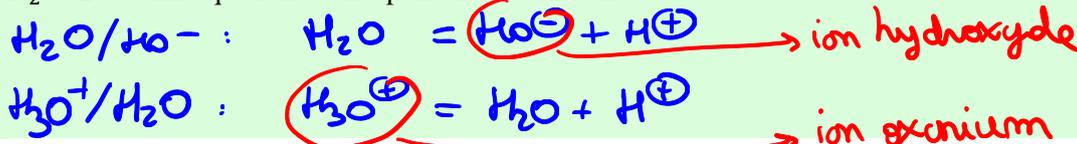
Ion sulfate : SO_4^{2-}

Ex. d'ampholyte :

L'ion hydrogénosulfate est l'acide du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} et la base du couple H_2SO_4/HSO_3^- .

2. Les couples de l'eau

L'eau est un ampholyte. C'est l'acide du couple H_2O/HO^- et la base du couple H_3O^+/H_2O . Les demi-équations correspondantes sont donc :

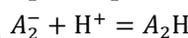
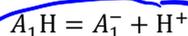


3. Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique correspond à un échange de proton entre l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- et la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- selon l'équation de réaction :



Remarque : cela correspond à la somme des deux demi-équations suivantes



Mais seule l'équation de réaction globale à un sens chimique.



Exercice d'application 1

4. Constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique

Définitions :

On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acido-basique la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide AH dans l'eau :



Par application de la loi de Guldberg et Waage :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} c^o}$$

on définit le pKa du couple : $pKa = -\log K_a$

$$\Leftrightarrow K_a = 10^{-pKa}$$



Toutes les valeurs de constantes d'équilibre sont données pour la température ambiante de 298 K.

Exemples :

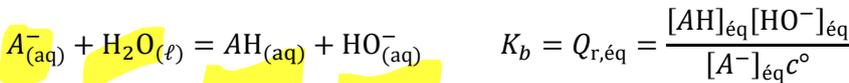
Couple acide ^{éthanoïque} acétique/ion ^{acétate} $K_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 10^{-4,8}$,
 $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$

Couple ion ammonium/ammoniac :
 $K_a(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2}$,
 $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

Intérêt

N'importe quelle constante d'équilibre d'une réaction acido-basique pourra se déterminer à partir des constantes d'acidité des couples mis en jeu. (cf. IV.1)

Remarque : on définit aussi la **constante de basicité** K_b d'un couple acido-basique la constante d'équilibre de la réaction de protonation de la base A^- dans l'eau :



On définit le pK_b du couple :

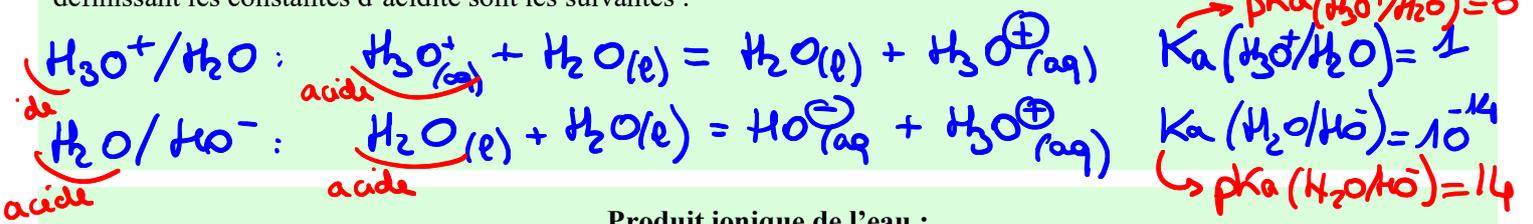
$$pK_b = -\log K_b$$

Ainsi : $K_b = 10^{-pK_b}$

Cette grandeur a une utilité très limitée.

5. Constantes d'acidité des couples de l'eau – produit ionique de l'eau

L'eau est un ampholyte. C'est la base du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple H_2O/HO^- . Les deux équations définissant les constantes d'acidité sont les suivantes :



Produit ionique de l'eau :

La réaction de l'eau sur elle-même est appelé réaction d'**autoprotolyse de l'eau**, sa constante d'équilibre est notée K_e et est appelé **produit ionique de l'eau**.



loi de G et W : $K_e = \frac{[HO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{c^o} = 10^{-14}$ *produit ionique de l'eau*

on définit le pKe : $pKe = -\log K_e = 14$

Remarque :

Les constantes K_a et K_b d'un couple ne sont pas indépendantes. En effet, pour une solution aqueuse contenant un acide et sa base conjuguée, les deux lois de Guldberg et Waage sont applicables simultanément. On a donc :

$$K_a \times K_b = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} c^o} \times \frac{[AH]_{eq} [HO^-]_{eq}}{[A^-]_{eq} c^o} = K_e$$

Ainsi : $K_a \times K_b = K_e$ et $pK_a + pK_b = pK_e$ $\Leftrightarrow -\log K_a - \log K_b = pK_e$
 $\Leftrightarrow -\log(K_a K_b) = -\log(K_e) \Leftrightarrow pK_a + pK_b = pK_e$



Exercice d'application 2

II. Force des acides et des bases

1. Classement des acides et des bases

2. Échelle des pK_a

On peut donc construire une échelle de force des acides et des bases, présentée figure 1.

Propriété :

3. Notion d'acide/base fort(e)

Définition : acide fort

L'**acide AH** est dit **fort dans l'eau** s'il est plus fort que H_3O^+ :

Sa **réaction de dissociation avec l'eau** est considérée comme **quasi-totale**.

Les **bases conjuguées des acides forts** ne possèdent pas de propriétés acido-basiques dans l'eau, elles sont dites **indifférentes**.

Définition : base forte

La **base A^-** est dit **forte dans l'eau** si elle est plus forte que HO^- :

Sa **réaction de protonation avec l'eau** est considérée comme **quasi-totale**.

Les **acides conjugués des bases fortes** ne possèdent pas de propriétés acido-basiques dans l'eau, ils sont dits **indifférents**.

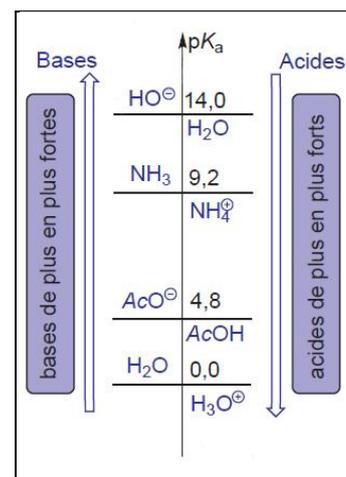


Figure 1 : Échelle de force des acides et des bases

Ex. d'acide fort :

Chlorure d'hydrogène ou
acide chlorhydrique :
HCl

Ex. de base forte :

Ion éthanolate : EtO^-

Remarques importantes :

- Les acides forts (bases fortes) dans l'eau ne peuvent pas être classé(e)s entre eux (elles) car leurs réactions de dissociation (de protonation) avec l'eau sont considérées totales. C'est ce que l'on appelle **l'effet nivelant de l'eau**. Pour pouvoir classer ces acides et ces bases il faut utiliser d'autres solvants.

- **Approximations usuellement faites :**

Introduire un acide fort à la concentration c_0 revient à introduire H_3O^+ à la concentration c_0 .

Introduire une base forte à la concentration c_0 revient à introduire HO^- à la concentration c_0 .

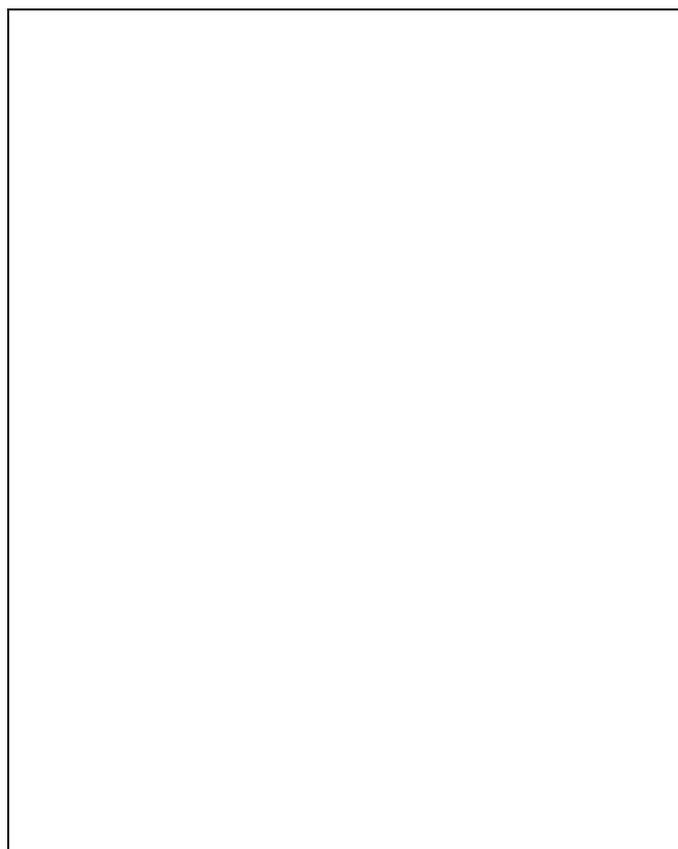
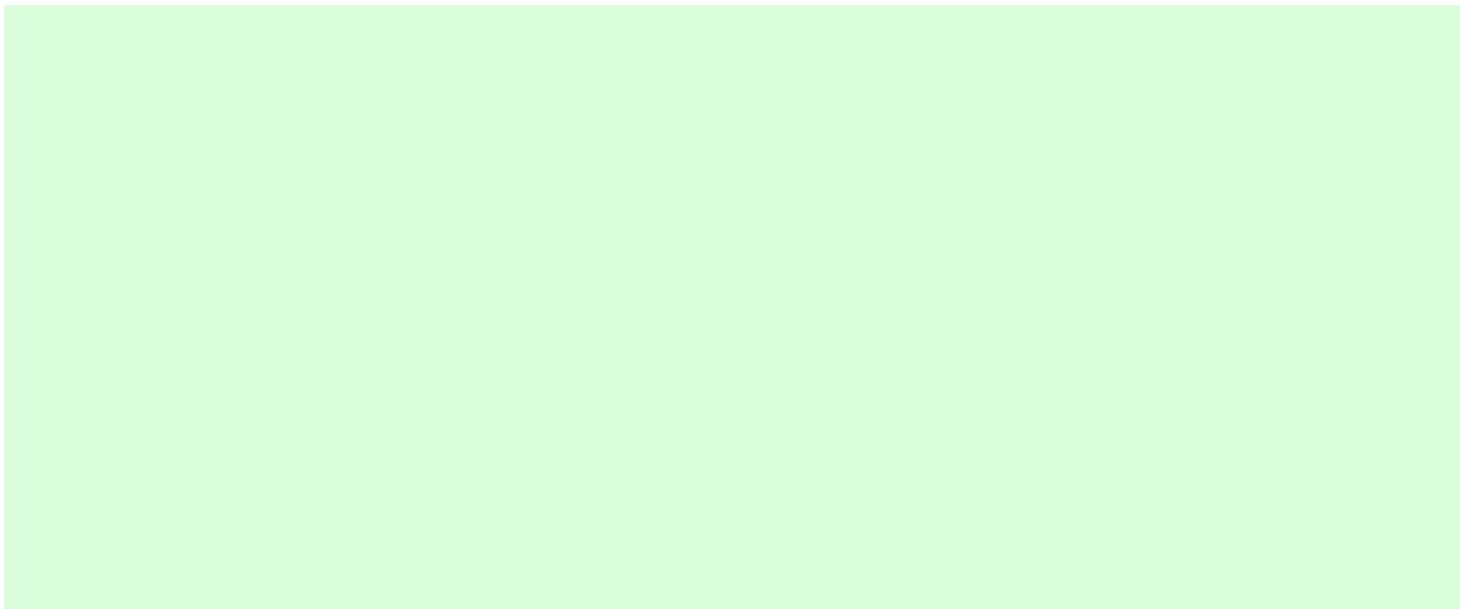
4. Notion d'acide/base faible

Figure 2 : Domaines des acides et bases dans l'eau

III. pH d'une solution aqueuse et prédominance d'une espèce

1. Définition

Définition : pH

Si la solution est assez diluée (ce que l'on supposera toujours) pour confondre activité et concentration alors :

Donc le pH est une mesure de la concentration en ion oxonium de la solution.

Remarque :

On définit aussi le pOH d'une solution (qui peut s'avérer pratique d'utilisation) par :

$$\text{pOH} = -\log_{10} \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}$$

Cette grandeur n'apporte rien de plus à la description d'une solution car les concentrations car elle est en fait directement lié au pH. En effet, $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{c^{\circ 2}} = K_e$, donc :

Précision des résultats :

Un pH-mètre donne deux chiffres après la virgule. Cette précision a du sens quand il s'agit de comparer les valeurs du pH d'une solution lors des différents ajouts d'un titrage. Cependant, pour une mesure intrinsèque du pH, une précision supérieure à un chiffre après la virgule est illusoire. On appliquera donc :

On ne gardera donc qu'un chiffre après la virgule (ou résultat à 0,05 unité de pH) pour un calcul de pH ou une unique mesure avec un pH-mètre.

2. pH de l'eau pure, échelle de pH conventionnelle

a. pH de l'eau pure

Propriété :

Démonstration :

Dans l'eau pure, la seule réaction à prendre en compte est l'autoprotolyse de l'eau :

Réaction		$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$		
état	avancement volumique	Concentrations		
Introduit	0			
équilibre	x_{eq}			

b. Échelle de pH conventionnelle, solution acide/basique

Conventionnellement le pH dans l'eau peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 14.

En réalité des pH négatifs ou supérieurs à 14 peuvent exister pour des solutions très concentrées en acide ou base fort(e) (pour lesquelles la formule du $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$ n'est plus valable). Cependant il est très difficile de déterminer expérimentalement ces valeurs de pH avec du matériel usuel.

3. Diagrammes de prédominance et courbes de distribution

On considère une solution aqueuse d'acide faible/base faible conjugué. Un diagramme de prédominance précise les espèces prédominantes du couple en solution en fonction du pH de la solution à l'équilibre.

a. Relation d'Henderson

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

Relation d'Henderson :

Démonstration :

b. Diagramme de prédominance simple

L'espèce AH sera dite **prédominante** devant l'espèce A^- si :

La relation d'Henderson précédente permet d'écrire :

On peut tracer le diagramme de prédominance simple suivant :

c. Diagramme de prédominance d'un facteur 10

L'espèce AH sera dite **prédominante d'un facteur 10** devant l'espèce A^- si :

La relation d'Henderson précédente permet d'écrire :

On peut tracer le diagramme de prédominance d'un facteur 10 suivant :

Démonstration : AH est prédominant devant A^- si $[AH]_{\text{eq}} \geq 10 \times [A^-]_{\text{eq}}$:



Ex.3

Par la suite lorsque l'on précisera qu'une espèce est prédominante devant une autre, on sous-entendra qu'elle prédomine d'un facteur 10.

d. Diagramme de courbes de répartition des espèces d'un couple en fonction du pH

Un diagramme de courbes de répartition d'un couple acido-basique AH/A^- donne, pour toute valeur du pH, les pourcentages molaires p_{AH} de l'acide AH et p_{A^-} de la base A^- présents à l'équilibre en solution. On note c_{tot} la somme constante : $[AH]_{eq} + [A^-]_{eq}$

Définitions :

Ci-dessous, l'exemple du diagramme de distribution du couple NH_4^+/NH_3 permet de retrouver les conclusions des diagrammes de prédominance simple et d'un facteur 10 précédent. En particulier : $p_{AH} = p_{A^-}$ quand $pH = pK_a$.

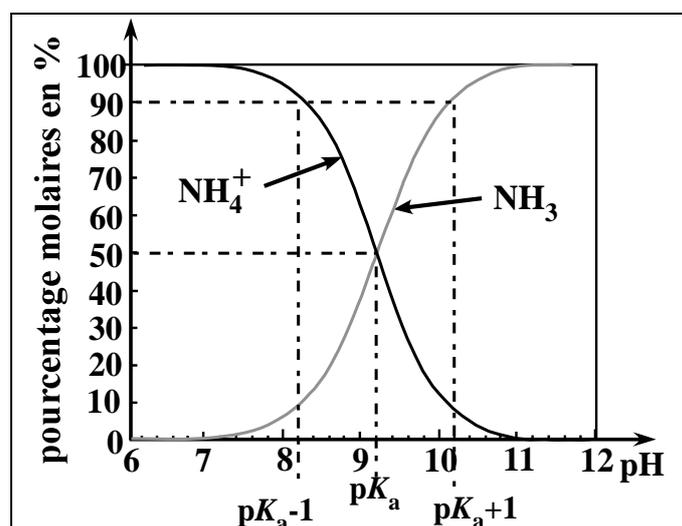


Figure 3 : Diagramme de distribution du couple NH_4^+/NH_3

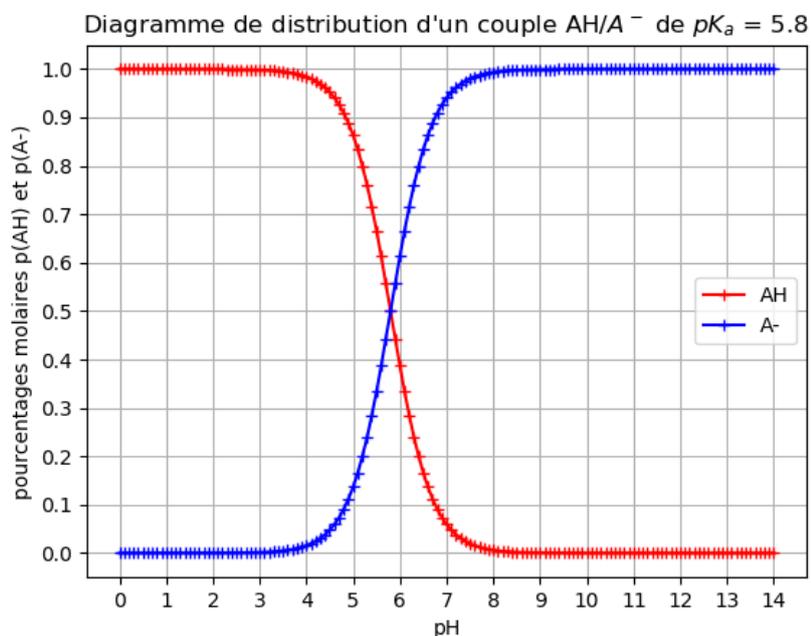
Ces diagrammes peuvent se tracer expérimentalement (*cf.* TP) ou se simuler. Connaissant le pK_a du couple on peut déterminer l'expression de p_{AH} et p_{A^-} en fonction du pH :

Voici un exemple de programme Python permettant de simuler un diagramme de distribution d'un couple acide-base

```

1 # Importation des bibliothèques
import numpy as np
3 import matplotlib.pyplot as plt
from math import *
5
6 # Définitions des paramètres
7 pKa = 4.8
8
9 # Calcul des pourcentages via des fonctions qu'on appellera au moment du tracé du
  diagramme
11 def pAH(pH) : # fonction qui donnera le % d'acide faible
    X = 10**(pH-pKa)
13     pAH = 1/(1+X)
    return pAH
15 def pA(pH) : # fonction qui donnera le % de base faible
    X = 10**(pH-pKa)
17     pA = 1-1/(1+X)
    return pA
19
20 # Tracé des courbes de distribution
21 pH = np.arange(0,14.1,0.1) # crée un tableau (array) de valeurs entre 0 et 14,
    espacées de 0,1
23 plt.plot(pH,pAH(pH),"r+-",label="AH") # trace les points correspondant aux couples
    (pH ; f(pH)), sachant que f(pH) donne le % d'acide faible
25 plt.plot(pH,pA(pH),"b+-",label="A-") # idem avec g(pH), % de base faible
plt.xlabel("pH")
27 plt.ylabel("pourcentages molaires p(AH) et p(A-)")
plt.xticks(np.arange(0, 14.1, 1)) # pour forcer l'affichage des graduations toutes
29 les une unité de pH
plt.yticks(np.arange(0, 1.1, 0.1)) # idem en y
31 plt.legend()
plt.grid() # affiche un quadrillage
33 plt.title(f"Diagramme de distribution d'un couple AH/$A^{-}$ de $pK_a$ = {pKa}") # le
    f devant les " " permet un formatage particulier qui permet d'intégrer des variables
35 dans le texte (ici {pKa} sera remplacé par la valeur du pKa donné en début de
    programme
37 plt.show ()

```



4. Cas des polyacides et polybases

On définit alors les constantes d'acidité successives pour chaque couple. On a par exemple pour les couples du dioxyde de carbone dissout.

$$\begin{cases} pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = pK_{a_1} = 6,4 \\ pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = pK_{a_2} = 10,3 \end{cases}$$



L'espèce chimique possédant le plus d'ion H^+ à céder sera toujours la plus acide des couples (et vice versa)

Des raisonnements analogues conduisent à la construction du diagramme de prédominance simple (figure 4) ou de prédominance (figure 5).



Figure 4 : Diagramme de prédominance simple



Ex. 4, 5



Figure 5 : Diagramme de prédominance d'un facteur 10

Les expressions des courbes de distribution se complexifient avec le nombre de couples acido-basiques successifs (cf. exemple ci-dessous pour le cas d'un diacide). Le programme python est similaire au précédent, excepté les expressions des pourcentages de chaque espèce. Voici, en exemple, le diagramme de distribution des couples du dioxyde de carbone dissout.

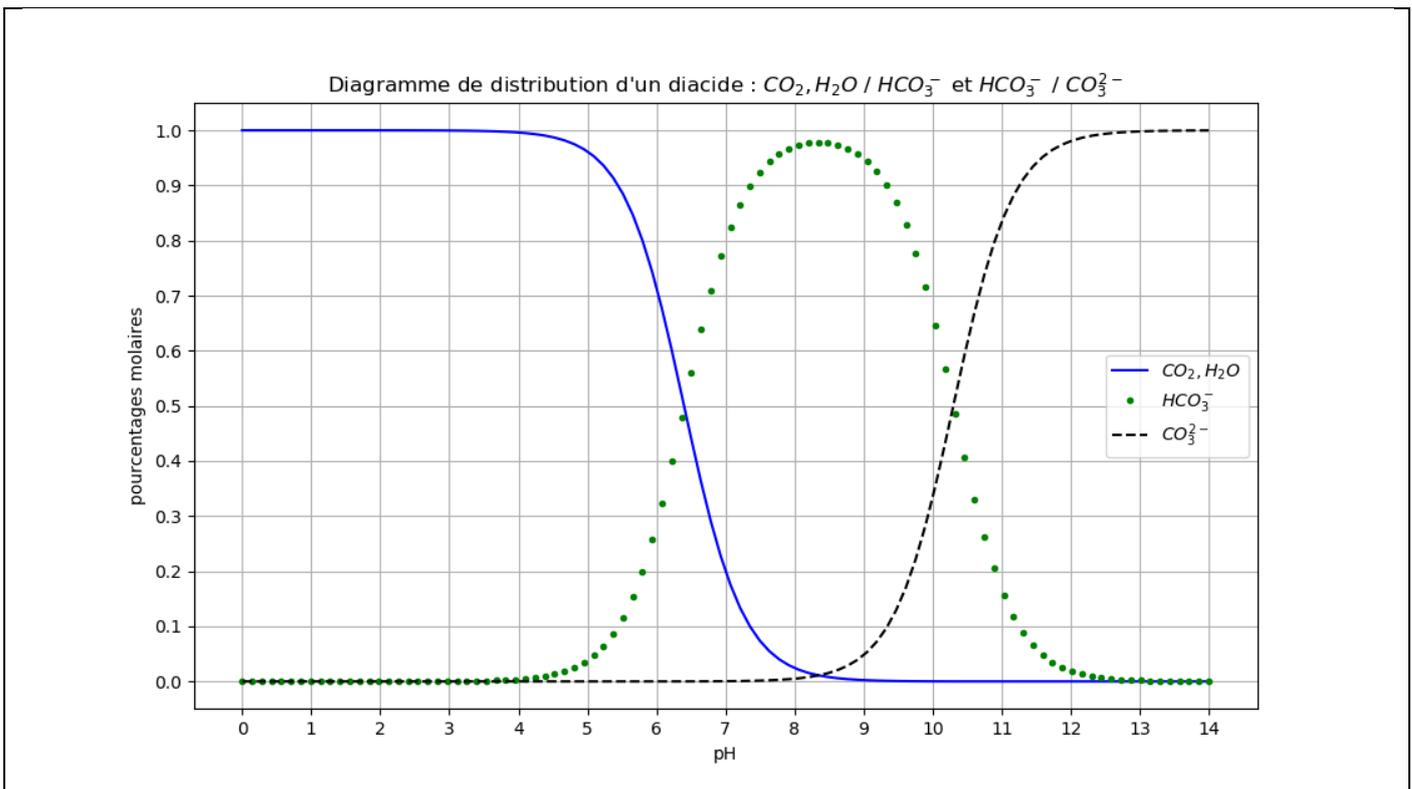


Figure 6

$$p_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}}} ; p_{\text{HCO}_3^-} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{a1} - \text{pH}} + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}}} ; p_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 - p_{\text{H}_2\text{CO}_3} - p_{\text{HCO}_3^-}$$

5. Solutions d'acide α -aminés – pH isoélectrique

a. Propriétés acido-basiques des acides α -aminés

Un acide α -aminé est un acide carboxylique dont le carbone α est aussi porteur du groupe amino $-\text{NH}_2$. Le groupe $-R$ est nommé par les chimistes « chaîne latérale ». La structure présentée figure 7 est provisoire : l'analyse des propriétés acido-basiques des acides α -aminés montre qu'elle n'est jamais obtenue en réalité.

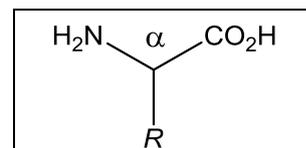


Figure 7 : Structure formelle d'un acide α -aminé

b. Constantes d'acidité et diagramme de prédominance

On rappelle les constantes d'acidité de deux couples : couple acide acétique/ion acétate et couple ion ammonium/ammoniac :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$$

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

En conséquence, le diagramme de prédominance simple des espèces en fonction du pH est présenté figure 8.

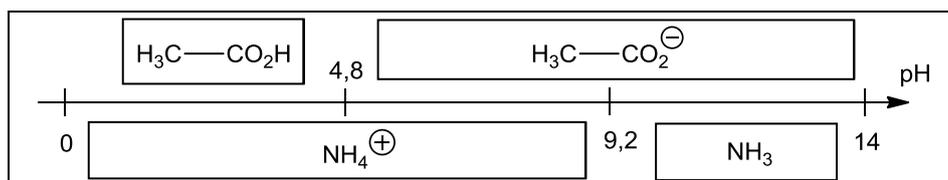


Figure 8 : Diagramme de prédominance de deux couples importants

On peut donc s'attendre à ce que la fonction carboxylée d'un acide α -aminé ait un pK_a voisin de 4 et la fonction aminée, voisin de 9. Dans ces conditions, le diagramme de prédominance simple d'un acide α -aminé (dont la chaîne latérale ne présente pas de propriétés acido-basiques) est présenté figure 9.



Figure 9 : Diagramme de prédominance d'un acide α -aminé

Ce diagramme met en évidence qu'un acide α -aminé est un ampholyte et que la structure qui était présentée figure 7 n'existe donc jamais : un acide α -aminé devrait en fait s'appeler un zwitterion carboxylate α -ammonium (figure 10).

c. pH isoélectrique

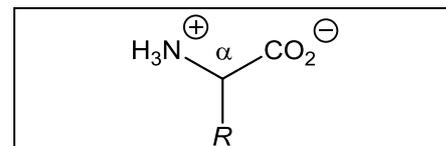


Figure 10 : Structure zwitterionique

Une électrophorèse repose sur le principe de la migration des ions dans un champ électrique créé entre deux plaques conductrices : les cations migrent vers la borne négative, les anions vers la borne positive, et les molécules, neutres, ne migrent pas. L'ionité des acides α -aminés dépend du pH de la solution. Il faut donc bien choisir les conditions de pH. En particulier, il faut connaître le pH isoélectrique.

Définition :

On appelle pH isoélectrique le pH d'une solution d'acide aminé pour laquelle la charge globale de l'ensemble des entités « acide aminé » est nulle. Pour les acides aminés dont les chaînes latérales sont sans propriété acido-basique, cela donne :

Formule du pH isoélectrique :

Le **pH isoélectrique** noté pH_i , est **égale** à la **demi-somme** des $\text{p}K_a$ des couples dans lesquels le **zwitterion** intervient. On note $\text{AH}_2^+/\text{AH}^{+-}$ et $\text{AH}^{+-}/\text{A}^-$ les deux couples concernés, de $\text{p}K_a$ respectifs $\text{p}K_{a_1}$ et $\text{p}K_{a_2}$ (avec $\text{p}K_{a_1} < \text{p}K_{a_2}$).

Démonstration :

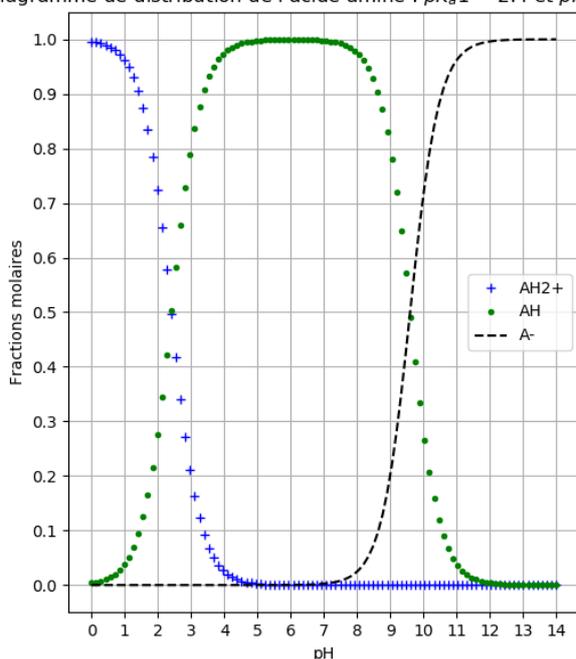
Méthode de détermination par simulation :

Il est aussi possible de déterminer ce pH_i par simulation : on trace les courbes de distribution et on détermine le pH_i par une méthode graphique ou grâce à une méthode par « dichotomie » (cf. cours de maths, fonction *bisect* de la bibliothèque *scipy.optimize*) le pH pour lequel :

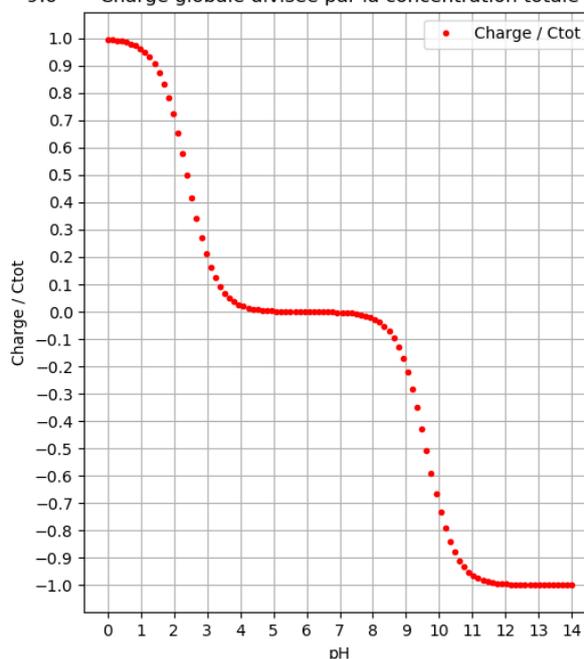
$$\frac{q}{c_{\text{tot}}} = \sum \text{charge de l'espèce } i \times p_{\text{espèce } i} = 0$$

Voici par exemple les courbes de distribution obtenue pour un acide aminé à deux $\text{p}K_a$ (la glycine), on a tracé aussi l'évolution de q/c_{tot} en fonction du pH : le pH_i correspond à celui pour lequel $q/c_{\text{tot}} = 0$. On peut lire le pH_i graphiquement.

Diagramme de distribution de l'acide aminé : $\text{p}K_{a_1} = 2.4$ et $\text{p}K_{a_2} = 9.6$



Charge globale divisée par la concentration totale



6. Cas particulier des solutions tampon

a. Définition

Définitions :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base et par dilution

b. Que contient une bonne solution tampon ?

Bonnes solutions tampons : mélange acide faible/base faible

Une solution contenant un acide (AH) et sa base conjuguée (A^-) dans des concentrations proches est une bonne solution tampon, pour un pH que l'on peut fixer, proche du pK_a du couple.

Le pH vaut :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

Pour fixer le pH souhaité il suffit de jouer sur le pH en ajoutant une base forte ou un acide fort pour modifier les proportions en AH et A^- .

Solutions pseudo-tampon : solutions concentrées d'acide fort ou de base forte

Une solution contenant un acide fort ou une base forte à une concentration non négligeable est une solution pseudo-tampon :

- son pH varie peu par ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base
- mais son pH ne sera pas stable suite à une dilution, même modérée

c. Pouvoir tampon

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon : β (hors programme)

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

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 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Plus le pouvoir tampon est élevé, plus le pH de la solution tampon est « stable ».

On peut démontrer que le pouvoir tampon est d'autant plus élevé :

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

Remarque : il est possible de mélanger plusieurs couples acido-basiques afin d'obtenir une solution tampon dont le pH peut être fixé autour de plusieurs valeurs de pK_a .

d. Espèces tampons des milieux biologiques

• Tampon régulant le pH du sol :

- tampon carbonate $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ qui permet de maintenir un pH basique, pour les sols contenant du calcaire (CaCO_3),
- tampon $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_2^+$ qui permet de maintenir un pH acide, pour les sols contenant de l'aluminium issu de l'altération des feldspaths d'alumine présents dans les argiles.

• Tampons régulant le pH sanguin :

- tampon bicarbonate $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (pour 55 %),
- tampon hémoglobine (pour 40 %),
- tampon phosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pour 5 %).