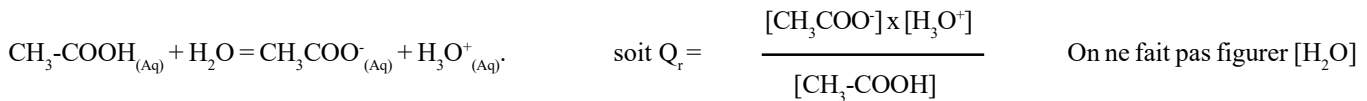
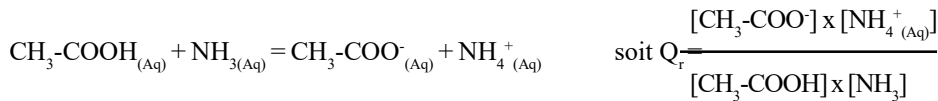


CHAP 06X FORCES DES ACIDES ET DES BASES

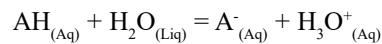
1. REACTIONS ACIDO-BASIQUES

Les notions vues dans le chapitre 4 sur le sens d'évolution spontanée d'un système chimique, peuvent s'appliquer au cas particulier des transformations acido-basiques. Par exemple:



2. EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE DANS L'EAU.

Parmi toutes les réactions possibles qui aboutissent à un équilibre acido-basique, nous allons nous intéresser aux cas particuliers des réactions acido-basiques, entre un acide quelconque Acide 1 $\text{AH}_{(Aq)}$ qui appartient au couple acide / base $\text{AH}_{(Aq)} / \text{A}^-_{(Aq)}$ et la base particulière eau $\text{H}_2\text{O}_{(Liq)}$ qui appartient au couple acide / base $\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(Liq)}$. Il se produit la réaction d'équation:



La constante d'équilibre de cette réaction a pour expression:

$$K = Q_{r, \text{éq}} = K_A = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f} \times \frac{c^\circ}{c^\circ}$$

L'expression simplifiée de la constante d'acidité est:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$$

On définit aussi $\text{p}K_a = -\log(K_a)$ soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$.

La valeur du K_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ a pour valeur $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, on en déduit le $\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,7$

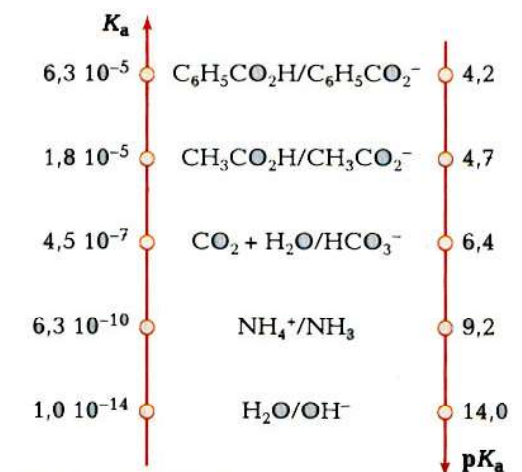
Remarques.

L'eau n'apparaît pas dans cette expression car il joue le rôle de solvant.

La constante associée à cette équation est en fait notée K_a . Ainsi, si dans un énoncé on vous indique la valeur du K_a d'un acide, vous savez automatiquement que cette constante d'équilibre est la constante d'équilibre relative à la réaction de votre acide avec la base eau. K_a est appelée constante d'acidité à l'équation de réaction écrite précédemment.

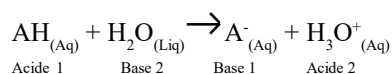
Intérêt du K_a ?

Comparer le comportement de tous els acides par rapport à la même base eau, permet ainsi de les classer les uns par rapport aux autres. On obtient ainsi l'échelle des K_a et des $\text{p}K_a$.



3. ACIDE FORT, BASE FORTE

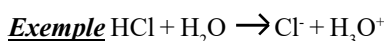
□ Certains acides AH, appelés **acides forts**, réagissent **totalemment** avec l'eau suivant l'équation



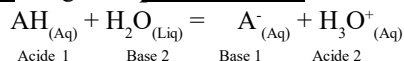
L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau; il est sous la forme $\text{A}^-_{(Aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}$

La réaction s'arrête parce que l'acide AH a été totalement dissocié. Il n'y a plus d'évolution chimique, car un des réactifs (l'acide AH) est totalement consommé.

L'équation de la réaction présente alors une \rightarrow



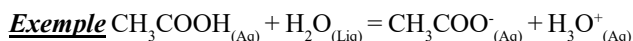
□ Certains acides AH, appelés **acides faibles**, réagissent **partiellement** avec l'eau suivant l'équation



Dans le milieu réactionnel, en fin de réaction, on peut encore trouver de l'acide sous sa forme AH et la base $\text{A}^{-}_{(\text{Aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{Aq})}$

Il n'y a plus d'évolution chimique. Mais contrairement au cas d'une réaction totale, il y a une intense activité chimique dans les deux sens.

L'équation de la réaction présente alors une =



□ Pour savoir si un acide est fort ou faible, autrement dit, s'il réagit totalement ou partiellement avec l'eau, on a 3 possibilités:

- On me dit dans l'énoncé: «l'acide est fort», «il est totalement dissocié», «il est partiellement dissocié», «on aboutit à un équilibre chimique»;
- Je peux montrer, grâce aux données de l'exercice et à la construction d'un tableau d'avancement, que $x_f = x_{\text{max}}$
- Je calcule le K_A du couple acide/base et pour $K_A > 10^4$, la réaction est totale.

4. DOMAINES DE PREDOMINANCE.

On a la relation: $K_a = \frac{[\text{A}^{-}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f}{[\text{AH}]_f}$ ce qui nous permet d'en déduire: $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = K_a \times \frac{[\text{AH}]_f}{[\text{A}^{-}]_f}$

Soit $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = -\log_{10} K_a - \log_{10} \frac{[\text{AH}]_f}{[\text{A}^{-}]_f} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f}$

On a donc la relation: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f}$. Cette relation, caractéristique d'un couple acide/base, conduit à définir trois cas:

□ Si $\text{pH} = \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} = 0$ soit $\frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} = 1$ soit $[\text{A}^{-}]_f = [\text{AH}]_f$

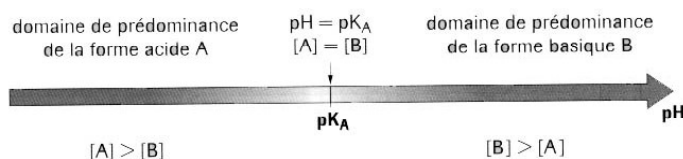
Les deux espèces AH et A^{-} ont des concentrations molaires finales identiques.

□ Si $\text{pH} > \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} > 0$ soit $\frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} > 1$ soit $[\text{A}^{-}]_f > [\text{AH}]_f$

La forme basique A^{-} prédomine dans la solution.

□ Si $\text{pH} < \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} < 0$ soit $\frac{[\text{A}^{-}]_f}{[\text{AH}]_f} < 1$ soit $[\text{A}^{-}]_f < [\text{AH}]_f$

La forme acide AH prédomine dans la solution.



5. INDICATEURS COLORES

De manière plus générale, les indicateurs colorés de pH sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. Notons HInd et Ind⁻ les espèces acides et basique d'un indicateur coloré.

En solution aqueuse, le couple HInd / Ind⁻, de constante d'acidité K_a , est en équilibre: $\text{HInd}_{(\text{Aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ind}^{-}_{(\text{Aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{Aq})}$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution. Pour le couple HInd / Ind⁻, comme pour tout couple acide / base, on peut écrire:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f}$ Cette relation conduit à définir deux cas:

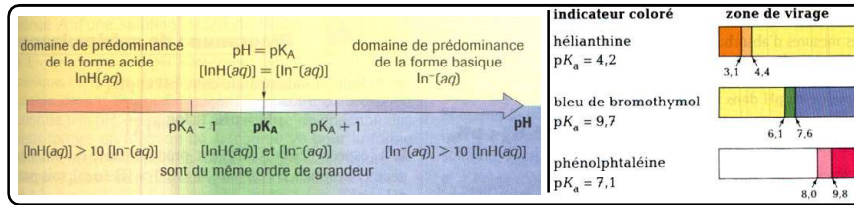
□ Si la teinte de l'acide prédomine, $\frac{[\text{HInd}]_f}{[\text{Ind}^-]_f} > 10$ soit $\frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HInd}]_f} < 0,1$ soit $\log_{10} \frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HInd}]_f} < -1$ et $\text{pH} < \text{pKa} - 1$

Pour $\text{pH} < \text{pKa} - 1$, l'indicateur coloré a sa teinte acide.

□ Si la teinte de la base prédomine, $\frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HInd}]_f} > 10$ soit $\log_{10} \frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HInd}]_f} > 1$ et $\text{pH} > \text{pKa} + 1$

Pour $\text{pH} > \text{pKa} + 1$, l'indicateur coloré a sa teinte basique.

□ Dans la zone de pH comprise entre $\text{pKa} - 1$ et $\text{pKa} + 1$, l'indicateur prend sa teinte sensible, résultat de la superposition de ses teintes acide et basique. Cette zone est appelée zone de virage de l'indicateur.



Remarque.

Les indicateurs colorés, c'est-à-dire les couples acide/base dont les espèces conjuguées présentent deux teintes différentes, ont un rôle important dans la chimie analytique, notamment dans les dosages.

6. AMPHOLYTE.

Une espèce chimique qui peut à la fois être l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, est appelé un ampholyte. On dit que HA est amphotère.

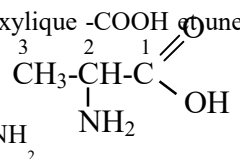
Par exemple, l'eau H_2O est à la fois l'acide du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ et la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

7. LES ACIDES AMINES SONT DES AMPHOLYTES.

On rappelle qu'un acide aminé (ou aminoacide) est un composé comportant à la fois une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ et une fonction amine $-\text{NH}_2$.

L'acide est dit α -aminé lorsque la fonction amine est portée par l'atome C lié à la fonction acide carboxylique.

Les acides α -aminés présentent plusieurs formes acido-basiques avec les couples $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ et $-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2$



□ **Les acides carboxyliques.**

Ils sont en général des acides faibles. Leur base faible conjuguée, appelée ion carboxylate, présente le groupe caractéristique $-\text{COO}^-$. Le pK_a du couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ est en général compris entre 2 et 5.



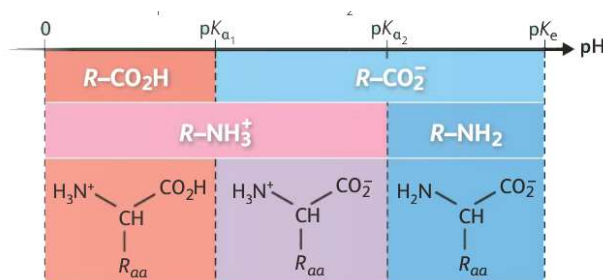
□ **Les amines.**

L'acide conjugué d'une amine R-NH_2 est appelé ion ammonium R-NH_3^+ . Le couple $\text{R-NH}_3^+ / \text{R-NH}_2$ est en général un couple acide faible / base faible dont le pK_a est compris entre 9 et 10.



Les propriétés acido-basiques d'un acide α -aminé sont dues au groupe carboxyle et au groupe amino

On obtient donc le diagramme de prédominance suivant:

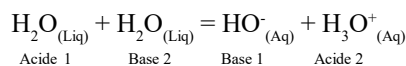


On remarque donc que la formule générique d'un acide α -aminé, n'est en fait jamais prédominante en solution aqueuse, quel que soit le pH de la solution. Cette forme générique est cependant souvent écrite car elle respecte les écritures habituelles des groupes caractéristiques carboxyle et amino. En réalité, la forme électriquement neutre fait apparaître des charges électriques opposées sur les deux groupes caractéristiques.

8. AUTOPROTOLYSE DE L'EAU.

Parmi toutes les réactions acido-basiques, entre un acide quelconque Acide 1 $AH_{(Aq)}$ qui appartient au couple acide / base $AH_{(Aq)} / A^{-}_{(Aq)}$ et la base particulière eau $H_2O_{(Liq)}$ qui appartient au couple acide / base $H_3O^{+}_{(Aq)} / H_2O_{(Liq)}$, on peut s'intéresser à la réaction particulière où l'acide 1 et l'eau $H_2O_{(Liq)}$ qui appartient au couple acide / base $H_2O_{(Liq)} / HO^{-}_{(Aq)}$

Il se produit la réaction d'équation:



La constante d'équilibre associée à cette équation, a pour expression:

$$K = Q_{r, \text{éq}} = K_A = K_e = \frac{[H_3O^{+}]_f}{c^{\circ}} \times \frac{[HO^{-}]_f}{c^{\circ}}$$

Dont l'expression simplifiée est: $K_e = [H_3O^{+}]_f \times [HO^{-}]_f$

L'eau n'apparaît pas dans cette expression car il joue le rôle de solvant.

La constante associée à cette équation est en fait notée K_e . Ainsi, si dans un énoncé on vous indique la valeur du K_e , vous savez automatiquement que cette constante d'équilibre est la constante d'équilibre relative à la réaction où l'eau joue le double rôle d'acide et de base.

Il est donc extrêmement difficile de disposer d'eau pure. Les eaux distillées ou déminéralisées, disponibles au laboratoire ou dans le commerce, contiennent des ions ou des gaz dissous à l'état de traces.

Dans le cas de l'eau, on retiendra la valeur particulière à 25°C $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

9. IMPORTANCE DU CONTROLE DU pH.

9.1. SOLUTIONS TAMPONS

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, de base ou lorsqu'on la dilue de façon modérée.

Une solution tampon est généralement obtenue en réalisant un mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^{-} à des concentrations voisines. Le couple acide/base est choisi de telle sorte que son pK_a soit proche du pH de la solution que l'on souhaite obtenir.

9.2. pH DES MILIEUX BIOLOGIQUES

Dans un corps humain sain, le pH du sang est maintenu dans une plage très étroite autour de 7,4. Cette régulation est assurée par la présence de plusieurs couples acido-basiques, dissous dans le plasma sanguin, qui exercent un effet tampon: citons en particulier le couple $(CO_2, H_2O) / HCO_3^{-}$.

L'activité catalytique d'une enzyme est très dépendante du pH. Ainsi; l'activité catalytique de la trypsine est maximale à pH voisin de 8, proche de celui du milieu intestinal, alors que celle de la pepsine est maximale dans le milieu acide de l'estomac.

ATTENTION.

Il ne faut pas confondre le proton H^{+} transféré dans la théorie de Brønsted et les ions $H^{+}_{(aq)}$ rencontrés dans les chapitres précédents. Le proton H^{+} dont le transfert est envisagé dans le modèle de la réaction acido-basique n'est pas solvaté. Il passe directement de l'acide à la base.