

SOLUTIONS AQUEUSES

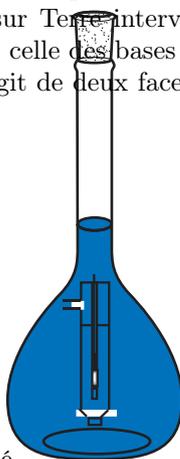
chapitre 1

Réactions acido-basiques

L'acido-basicité est un concept très général, qui dépasse largement le cadre des solutions aqueuses. Les problèmes ne sont pas les mêmes dans tous les solvants, mais il est possible de faire une théorie générale du concept d'acido-basicité. Nous nous limiterons au cas des solutions aqueuses, qui sont de la plus grande importance, en particulier dans les phénomènes biologiques (la plupart des enzymes travaillent à des pH particuliers, le sang est un milieu tampon très puissant et la variation de son pH de seulement 0,1 unité peut entraîner la mort...), mais aussi géologiques (l'eau étant omniprésente sur Terre intervient dans les processus de formation et de transformation des roches). La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de Brønsted et Lowry (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène, et ont posé les bases de la théorie moderne de l'acido-basicité.

Plan du chapitre.

1. Couple acide-base
 - 1.1 Couple acide-base selon Brønsted
 - 1.2 Réaction acido-basique
 - 1.3 Autoprotolyse de l'eau
 - 1.4 Acides et bases forts
 - 1.5 Acides et bases faibles ; constante d'acidité
 - 1.6 Définition du pH
 - 1.7 Domaines de prédominance
2. Principe du calcul du pH d'une solution
 - 2.1 Unicité de l'état d'équilibre
 - 2.2 L'approximation de la réaction prépondérante
3. Cas d'une seule réaction prépondérante
 - 3.1 pH d'une solution d'acide faible
 - 3.2 pH d'une solution de base faible
 - 3.3 Cas des ampholytes
4. Cas de plusieurs réactions prépondérantes successives
 - 4.1 La méthode des systèmes équivalents
 - 4.2 Action d'un acide fort sur une base faible en excès
5. Les acides aminés
 - 5.1 Couples mis en jeu
 - 5.2 Point isoélectrique



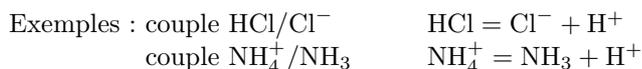
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Couple acide-base.

1.1 Couple acide-base selon Brönsted.

Selon Brönsted, un **acide** est un **donneur de proton**, c'est-à-dire une espèce susceptible de **libérer un proton** H^+ ; une **base** au contraire est un **accepteur de proton**, donc une espèce susceptible de **capter un proton** H^+ .

À tout acide correspond une base, dite **base conjuguée**, formée à l'issue de la libération du proton. Inversement, à toute base correspond un **acide conjugué** issu de la capture du proton par la base. Ces deux espèces forment un **couple acide-base**. On symbolise l'échange d'un proton entre un acide AH et sa base conjuguée A^- de la façon suivante :

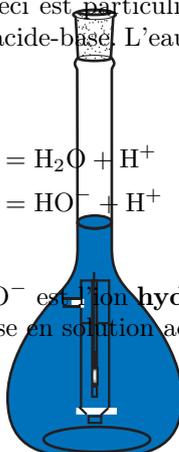


BCPST1 Fénelon

L'eau joue un rôle particulier dans l'étude des solutions aqueuses. En effet, en tant que solvant, elle est le constituant majoritaire du milieu réactionnel. Ceci est particulièrement vrai si on s'intéresse aux réactions acido-basique, car elle intervient dans deux couples acide-base. L'eau est la base du couple H_3O^+/H_2O , et l'acide du couple H_2O/HO^- :



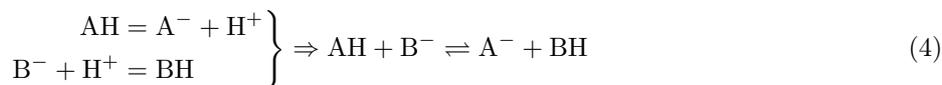
L'ion H_3O^+ est appelé l'ion **oxonium**. L'ion HO^- est l'ion **hydroxyde**. Une espèce, telle l'eau, pouvant se comporter soit comme un acide soit comme une base en solution aqueuse est appelée un **ampholyte**.



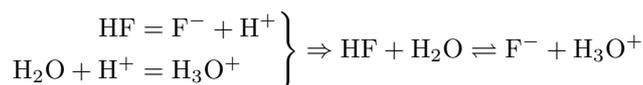
1.2 Réaction acido-basique.

En solution aqueuse, les protons n'existent pas à l'état libre. Leur libération par un acide ne peut donc avoir lieu qu'en présence d'une base susceptible de le capter. Il s'ensuit que l'équation (1) ne reflète pas une réaction chimique réelle ; on l'appelle parfois la *demi-équation acido-basique* associée au couple AH/A^- .

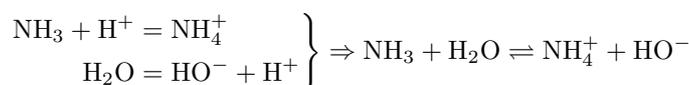
Une réaction acido-basique dans l'eau fait toujours intervenir l'acide AH d'un couple et la base B^- d'un autre couple. Elle peut dès lors s'interpréter comme la somme de deux demi-équations acido-basiques :



Un cas fréquent est celui où l'une des espèces en réaction est l'eau. La mise en solution d'acide fluorhydrique HF dans l'eau conduit à une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle d'une base :

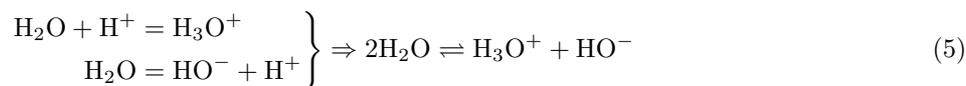


Inversement, lors de la mise en solution d'ammoniac NH_3 dans l'eau, celle-ci joue le rôle d'un acide :



1.3 Autoprotolyse de l'eau.

L'eau, étant un ampholyte, peut réagir sur elle-même :



Dans l'eau, cette réaction a toujours lieu ; c'est l'**autoprotolyse de l'eau**. À l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les concentrations n'évoluent plus, les concentrations des deux ions H_3O^+ et HO^- ne sont pas quelconques. Elles vérifient la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e \quad (6)$$

où K_e est le **produit ionique de l'eau**, qui est une constante à température donnée. À 25 °C sa valeur numérique est $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Tant qu'on reste proche de cette température, on pourra utiliser cette valeur. On note :

$$pK_e = -\log K_e \quad (7)$$

où \log est le **logarithme décimal**. À 25 °C, on a donc $pK_e = 14$.

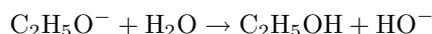
1.4 Acides et bases forts.

Certains acides, mis en solution dans l'eau, se transforment intégralement en leur base conjuguée ; la réaction est totale. C'est le cas de l'acide nitrique :



C'est aussi le cas des acides chlorhydrique (HCl), bromhydrique (HBr), iodhydrique (HI), sulfurique (H_2SO_4). Ces acides sont appelés des **acides forts**. La mise en solution de tels acides conduit à une solution aqueuse contenant, non cet acide, mais l'ion oxonium. Ce dernier est en fait l'acide le plus fort pouvant exister en solution aqueuse ; tout acide meilleur donneur de proton que H_3O^+ est un acide fort et ne peut exister à l'équilibre en solution aqueuse. On dit que les acides forts sont **nivelés** par l'ion H_3O^+ .

De même, certaines bases, dites **bases fortes**, se transforment intégralement en leur acide conjugué dans l'eau (réaction totale). C'est le cas de l'ion éthanolate :



La mise en solution des bases fortes conduit à une solution aqueuse contenant l'ion hydroxyde. Celui-ci est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau ; les bases meilleures acceptrices de proton que HO^- sont fortes et sont nivelées par l'ion hydroxyde.

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

Les propriétés acido-basiques des espèces dépendent du solvant. Ainsi, un acide indifférent dans l'eau peut ne pas l'être dans un autre solvant. L'éthanol, par exemple, possède des propriétés acides dans les solvants organiques comme l'acide éthanoïque pur. Un classement intrinsèque de la force des acides et des bases, c'est-à-dire valable dans tous les solvants, a été fait, mais certains problèmes apparaissent. C'est la théorie de l'acido-basicité généralisée.

1.5 Acides et bases faibles ; constante d'acidité.

Quand un acide ou une base ne sont pas forts, ils sont dits **faibles** dans l'eau ; leurs réactions sur l'eau sont alors des équilibres, qui conduisent à une solution contenant un mélange de l'acide et de la base conjugués :



Les proportions de l'acide et de sa base conjuguée ne sont pas quelconques à l'équilibre (c'est-à-dire lorsque le système n'évolue plus). **À l'équilibre**, les concentrations des deux partenaires d'un couple AH/A⁻ vérifient la relation :

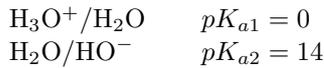
$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = K_a \quad (10)$$

BCPST1 Fénelon

où K_a est la **constante d'acidité** du couple AH/A⁻. Elle dépend de la température et est caractéristique de ce couple. On note :

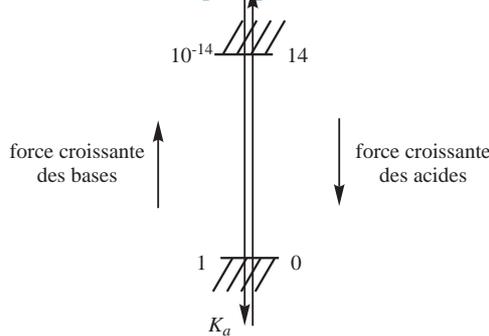
$$pK_a = -\log K_a \quad (11)$$

Les constantes d'acidité des couples d'acide et de base faibles dans l'eau sont comprises entre les valeurs des constantes d'acidité des couples de l'eau. À 25 °C, ces valeurs sont :



Considérons le cas d'un acide faible AH qu'on dissout dans l'eau ; il se produit la réaction (8). Plus K_a est grand, plus le numérateur dans (10) est élevé ; autrement dit, plus K_a est grand, plus l'acide s'est transformé en sa base conjuguée, donc plus il se rapproche du comportement d'un acide fort. La constante d'acidité K_a mesure le pouvoir qu'a l'acide de libérer des protons, ou de la base conjuguée d'en capter.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu



Plus K_a est grand, plus l'acide d'un couple est fort et plus la base conjuguée est faible.
 Plus K_a est petit, plus la base d'un couple est forte et plus l'acide conjugué est faible.

1.6 Définition du pH.

Pour mesurer l'acidité d'une solution, Sørensen a défini en 1909 une grandeur appelée *pH* (historiquement « potentiel d'hydrogène ») :

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C_0} \quad (12)$$

où $[H_3O^+]$ est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La grandeur sous le logarithme est donc sans unité. En pratique, on omettra d'écrire C_0 dans les calculs.

Cette définition du *pH* n'a de sens que pour les solutions « assez diluées ». En pratique, elle est utilisable tant que $[H_3O^+] < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^-] < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit tant que $0 \leq pH \leq 14$. Pour des solutions plus concentrées soit en ions hydronium soit en ions hydroxyde, il faut introduire un paramètre correctif dans l'expression du *pH*.

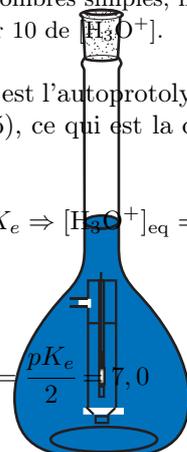
L'utilité de raisonner en logarithme plutôt qu'en concentrations est de simplifier les valeurs numériques. En effet, la condition $0 \leq pH \leq 14$ correspond à des concentrations en ions oxonium comprises entre $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le passage au logarithme permet la manipulation de nombres simples, mais il faut bien avoir à l'esprit que la variation d'une unité *pH* correspond à une variation d'un facteur 10 de $[H_3O^+]$.

Dans l'eau pure, la seule réaction qui se produit est l'autoprotolyse de l'eau, qui conduit à la formation d'une quantité égale d'ions H_3O^+ et d'ions HO^- selon (5), ce qui est la définition d'un **milieu neutre**. D'après (6), on a alors à l'équilibre :

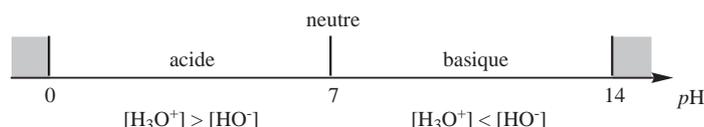
$$[H_3O^+]_{\text{eq}}[HO^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}}^2 = K_e \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_e} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (13)$$

ou encore :

$$pH = \frac{pK_e}{2} = 7,0 \quad (14)$$



Une solution telle que $pH < 7$ contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions HO^- ; la solution est **acide**. C'est l'inverse si $pH > 7$; il y a plus d'ions HO^- que d'ions H_3O^+ et la solution est **basique**.



Avec ces notations, et en prenant le logarithme décimal dans l'expression (10) du K_a d'un couple acide-base, on a :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}}[H_3O^+]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} \Rightarrow \log K_a = \log [H_3O^+]_{\text{eq}} + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} \quad (15)$$

d'où la relation de Henderson :

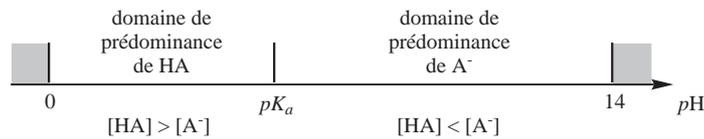
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} \quad (16)$$

1.7 Domaines de prédominance.

En fonction du pH , l'une ou l'autre des deux formes d'un couple acide/base HA/A^- prédomine sur l'autre à l'équilibre. La base prédomine sur son acide conjugué si :

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1 \Leftrightarrow \frac{K_a}{[H_3O^+]_{eq}} > 1 \Leftrightarrow K_a > [H_3O^+]_{eq} \Leftrightarrow pH > pK_a \quad (17)$$

Inversement, la forme acide prédomine sur la forme basique si $pH < pK_a$.



Lorsque $pH = pK_a$, les deux formes, acide et basique, du couple sont en quantité égale.

BCPST1 Fénelon

Nicolas Clatin 2007

On considère par convention qu'une espèce X est négligeable devant une espèce Y dès que

$$[X] < \frac{[Y]}{10} \Leftrightarrow \frac{[X]}{[Y]} < \frac{1}{10} \quad (18)$$

Avec cette convention, l'acide d'un couple est négligeable devant sa base conjuguée si :

$$\frac{[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq}} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_a} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow pH > pK_a + 1 \quad (19)$$

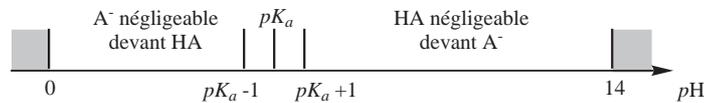
Dans ce cas, on peut négliger la quantité d'acide devant la quantité de base conjuguée; alors on peut faire l'approximation :

$$[HA]_{eq} + [A^-]_{eq} \approx [A^-]_{eq} \quad (20)$$

certains droits réservés
 ne peut pas être vendu

Inversement, la base d'un couple est négligeable devant son acide conjugué si : $pH < pK_a - 1$. On peut alors négliger la base devant son acide conjugué, soit :

$$[HA]_{eq} + [A^-]_{eq} \approx [HA]_{eq} \quad (21)$$



2 Principe du calcul du pH d'une solution.

2.1 Unicité de l'état d'équilibre.

Lorsqu'on met en solution dans l'eau des acides et des bases, appartenant à N couples acido-basiques HA_j/A_j^- , des réactions ont lieu spontanément jusqu'à ce que le système parvienne à un état d'équilibre, c'est-à-dire un état dans lequel les concentrations n'évoluent plus. Pour connaître la composition de la solution à l'équilibre, il faut déterminer $2N + 2$ inconnues :

- les concentrations des N formes acides,
- les concentrations des N formes basiques,
- les concentrations des ions H_3O^+ et HO^- .

On peut montrer en mathématiques qu'il est possible de déterminer ces $2N + 2$ inconnues sans ambiguïté si on dispose de $2N + 2$ équations indépendantes. À l'équilibre, **toutes les constantes d'acidités sont simultanément vérifiées**, ce qui constitue N relations :

$$\forall j \in [1, N], \frac{[\text{A}_j^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_j]_{\text{eq}}} = K_{a_j} \quad (22)$$

Nicolas Clatin 2007

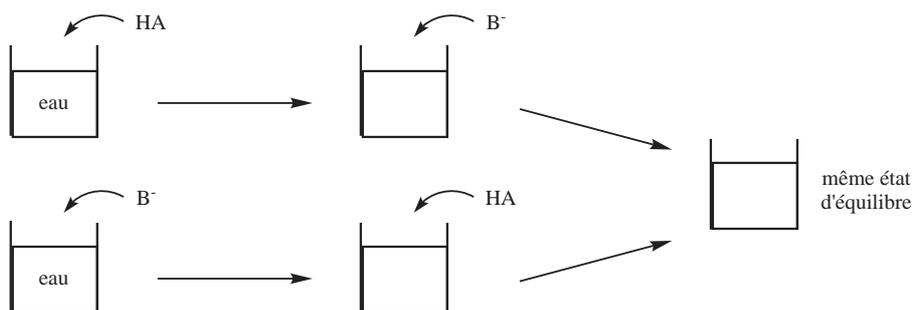
Par ailleurs, pour tous les couples présents, on peut écrire la **conservation de la matière**, qui reflète le fait qu'à l'occasion de réactions acido-basiques, un acide ne se transforme qu'en sa base conjuguée et réciproquement. La quantité de matière d'un couple à l'équilibre est donc égale à la quantité de matière de ce couple introduite initialement. Ceci conduit à N relations supplémentaires :

$$\forall j \in [1, N], [\text{A}_j^-]_{\text{eq}} + [\text{HA}_j]_{\text{eq}} = [\text{A}_j^-]_{\text{int}} + [\text{HA}_j]_{\text{int}} \quad (23)$$

Deux autres relations sont vérifiées à l'équilibre : le produit ionique de l'eau, et l'*électronéutralité*, qui stipule que, dans la solution, il y a autant de charges positives que de charges négatives.

On dispose donc en tout de $2N + 2$ relations indépendantes, ce qui permet de déterminer de façon univoque les $2N + 2$ inconnues, donc la composition de la solution à l'équilibre, et en particulier le pH.

On peut alors conclure que, à l'issue d'un mélange d'espèces acido-basiques, l'**état d'équilibre** atteint par le système est **unique**. Deux expérimentateurs effectuant le même mélange obtiendront le même état d'équilibre. De même, l'état d'équilibre atteint est le même, quelle que soit la manière de réaliser le mélange, puisque les équations sont les mêmes :



On dit que les **concentrations sont des fonctions d'état** : leurs valeurs à l'équilibre ne dépendent que des espèces introduites, et non de l'ordre dans lequel elles l'ont été. En d'autres termes, l'état d'équilibre dépend de ce qui a été introduit dans le système, et non du protocole effectivement suivi pour réaliser la solution.

Ceci n'est valable que s'il n'y a aucun problème de nature cinétique à prendre en compte.

Un corollaire très important s'ensuit. Pour déterminer l'état d'équilibre d'un système, on n'est pas tenu de suivre l'ordre chronologique des manipulations. On peut au contraire choisir de raisonner en supposant que les espèces aient été mélangées dans un autre ordre, tel que les calculs soient plus simples, du moment que la nature et la quantité des espèces introduites soient les mêmes que dans la réalité expérimentale.

2.2 L'approximation de la réaction prépondérante.

2.2.1 Principe.

La plupart du temps, on peut connaître le pH avec une excellente approximation en considérant qu'une des réactions impose la composition de la solution à l'équilibre. C'est la **réaction prépondérante**.

La réaction prépondérante (RP) est la réaction entre l'**acide le plus fort introduit** en solution (éventuellement l'eau) et la **base la plus forte introduite** en solution (éventuellement l'eau), c'est-à-dire la réaction entre espèces introduites ayant la **constante d'équilibre la plus élevée**.

Il se peut que la réaction prépondérante conduise à un état qui n'est pas un état d'équilibre. Il faut alors considérer qu'il se produit une deuxième réaction prépondérante à l'issue de la première. On procède ainsi en considérant les réactions prépondérantes successives, jusqu'à parvenir à un état où les concentrations n'évoluent plus. Cette façon de raisonner par réaction successive est justifiée par le fait que l'état d'équilibre est caractéristique du système (des espèces introduites et de leur quantité), indépendamment de la manière dont le mélange est réalisé expérimentalement.

On verra par la suite comment traiter en pratique le cas d'une unique réaction prépondérante, et celui de plusieurs réactions prépondérantes à la suite.

2.2.2 Réaction totale et réaction très limitée.

On rappelle, ou on admet en attendant de le démontrer ultérieurement, que, pour une réaction chimique quelconque de constante d'équilibre K° :

- si $K^\circ \gg 1$ (en pratique si $K^\circ > 10^3$), la réaction est très déplacée vers la formation des produits (réaction **quasi-totale**) ;
- si $K^\circ \ll 1$ (en pratique si $K^\circ < 10^{-3}$), elle est **généralement** peu déplacée vers la formation des produits (réaction **très limitée**).

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

2.2.3 Limite du modèle de la réaction prépondérante.

Il peut arriver que deux réactions possibles dans le milieu réactionnel aient des constantes d'équilibre proches. Dans ce cas, il n'est pas possible de faire le calcul du pH de la solution en négligeant l'une des deux réactions ; il faut au contraire prendre les deux en compte. Ce cas est généralement plus difficile à traiter mathématiquement, et est hors-programme. Le cas de plus de deux réactions prépondérantes est usuellement impossible à traiter sans l'aide d'un programme informatique.

D'autre part, si un des réactifs mis en jeu dans la réaction de plus grande constante d'équilibre (par exemple la base B de cette réaction) est en quantité très petite devant une autre base présente (la plupart du temps l'eau), alors la probabilité de rencontre entre une molécule d'acide et l'eau est énormément plus importante que la probabilité de rencontre entre une molécule d'acide et la base B. Dans ce cas, la réaction de plus grande constante d'équilibre n'impose pas le pH , tout simplement parce qu'elle ne se produit que marginalement. Il n'est évidemment pas possible de préciser numériquement ce qu'est une quantité « très petite ».

En conclusion, il est important de noter que l'approximation de la réaction prépondérante n'est qu'une *méthode*, c'est-à-dire une façon commode, mais présentant des insuffisances et des limites, d'évaluer rapidement le pH d'une solution.

3 Cas d'une seule réaction prépondérante.

3.1 pH d'une solution d'acide faible.

On mélange $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanóïque à 1,0 L d'eau. On cherche le pH de la solution obtenue, sachant que le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ vaut 4,8.

On a introduit deux acides dans le milieu : l'eau et l'acide éthanóïque. Ce dernier est le plus fort des deux, puisque son pK_a est inférieur à celui du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$. On introduit une seule base, l'eau, qui est donc la meilleure. La réaction prépondérante est :



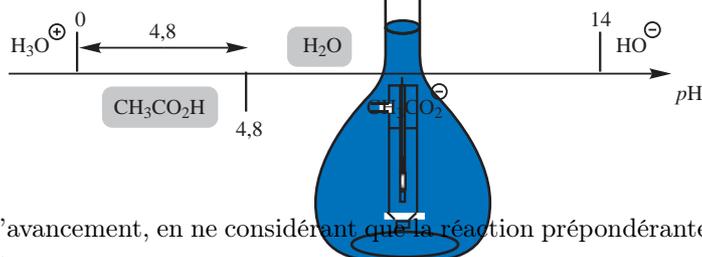
Sa constante d'équilibre est inférieure à 1 et vaut :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = K_a = 10^{-4,8} \quad (25)$$

BCPST1 Fénelon

Nicolas Clatin 2007

Ces informations peuvent se lire directement sur le diagramme de prédominance. D'une part, les domaines des espèces qui réagissent sont partiellement communs : il existe un intervalle de pH sur lequel les deux espèces peuvent coexister ; elles n'ont donc pas de raison de réagir de façon importante l'une avec l'autre, et on s'attend à une réaction de constante d'équilibre $K^\circ < 1$ (soit une réaction *a priori* limitée). En outre, on lit directement la constante d'équilibre sur le diagramme : la valeur 4,8 est la différence entre les pK_a des couples mis en jeu, le signe moins venant du fait que la réaction soit limitée.



Écrivons un tableau d'avancement, en ne considérant que la réaction prépondérante (ce qui revient à négliger l'autoprotolyse de l'eau) :

certains droits réservés

ne peut pas être vendu

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3CO_2^-	+	H_3O^+
introduit	C_0						
à l'équilibre	$C_0 - h$				h		h

À l'équilibre, on sait que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$K^\circ = K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = \frac{h^2}{C_0 - h} \quad (26)$$

Il s'agit d'une équation du second degré en h , qui conduit facilement à $h = 3,9 \cdot 10^{-4}$ mol · L⁻¹ soit pH = 3,4 à l'équilibre.

Il faut maintenant vérifier l'hypothèse, à savoir que l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable. Lorsque la réaction d'autoprotolyse de l'eau est prépondérante, elle tend à rendre le pH de la solution égal à 7. Dès que le pH s'éloigne de cette valeur, c'est qu'une autre réaction a masqué l'effet de l'autoprotolyse.

On considère que l'autoprotolyse est négligeable :

- si $\text{pH} < 6,5$ ou $\text{pH} > 7,5$ à l'équilibre,
- ou si on a introduit une espèce acido-basique en quantité nettement supérieure à 10^{-7} mol · L⁻¹.

Il est possible de trouver le pH de la solution plus rapidement. Si le pK_a n'est pas trop petit et l'acide pas trop dilué, on peut supposer que l'acide est peu dissocié en solution, autrement dit que la réaction prépondérante est limitée. Dans ce cas, on peut faire l'approximation que : $h \ll C_0$, soit $C_0 - h \approx C_0$. On peut alors écrire que :

$$K_a = \frac{h^2}{C_0 - h} \approx \frac{h^2}{C_0} \Rightarrow \boxed{h = \sqrt{C_0 K_a}} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow pH = 3,4 \quad (27)$$

ce qui est le même résultat qu'en faisant le calcul complet. À quelle condition l'approximation faite est-elle vérifiée? Supposer que $h \ll C_0$ revient à dire que $h = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \ll [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} \approx C_0$, soit que l'ion éthanoate est négligeable devant l'acide éthanoïque. Cette condition est vraie si $pH < pK_a - 1$, ce qui est vrai dans notre exemple. On vérifie donc *a posteriori* que l'hypothèse faite est justifiée.

On peut se demander l'utilité de faire cette approximation, alors qu'il est si simple de résoudre l'équation du second degré. Outre le fait que c'est beaucoup plus rapide, la calculatrice est interdite à certaines épreuves de concours, ce qui rend délicat le calcul des racines de l'équation du second degré... à moins de savoir extraire une racine carrée à la main.

Le raisonnement qui consiste à faire d'une hypothèse puis à vérifier ensuite que cette hypothèse est correcte fait bien rire les mathématiciens, et consterne les physiciens. Cependant, il est parfaitement justifié dans le cas des réactions acido-basiques pour deux raisons. D'une part, les mesures expérimentales des valeurs du pH sont peu précises, car les sondes dont on dispose sont peu précises. D'autre part, les systèmes mis en jeu en chimie des solutions sont régis par des équations simples ; une hypothèse fautive conduira *nécessairement* à un résultat absurde.

Le **coefficient de dissociation** (ou **taux d'ionisation**), noté α , est le rapport de la quantité d'acide dissocié à la quantité d'acide initialement introduite :

$$\alpha = \frac{[\text{HA}]_{\text{reagi}}}{[\text{HA}]_{\text{introduit}}} \quad (28)$$

C'est en fait un cas particulier du taux de réaction. Dans notre cas, il vaut :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{reagi}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{introduit}}} = \frac{3,9 \cdot 10^{-2}}{C_0} \approx 4\% \quad (29)$$

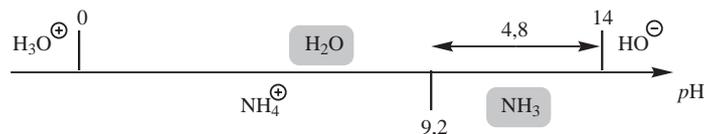
certaines droits réservés
ne peut pas être vendu

3.2 pH d'une solution de base faible.

3.2.1 Calcul à l'aide de la constante d'acidité.

On dissout dans l'eau $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ammoniac NH_3 . Quel est le pH de la solution, sachant que le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 9,2 ?

Sur le diagramme de prédominance, on constate que l'acide le plus fort introduit en solution est l'eau, et que la base la plus forte introduite est l'ammoniac. La réaction est peu avancée, puisque les domaines de prédominance sont partiellement communs. La constante d'équilibre se lit sur le schéma, à l'aide de la différence entre les pK_a des couples : $K^\circ = 10^{-4,8}$.



Écrivons le tableau d'avancement relatif à la réaction prépondérante :

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	HO^-
introduit	C_0						
à l'équilibre	$C_0 - \omega$				ω		ω

À l'équilibre, on sait que :

$$K^o = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{K_e}{K_a} \Rightarrow \frac{\omega^2}{C_0 - \omega} = \frac{K_e}{K_a} \quad (30)$$

Il s'agit d'une équation du second degré en ω . Comme la constante d'équilibre est faible, on peut faire l'hypothèse que la base réagit peu sur l'eau, soit : $C_0 - \omega \approx C_0$. Alors :

$$\frac{K_e}{K_a} \approx \frac{\omega^2}{C_0} \Rightarrow \omega = \sqrt{C_0 \frac{K_e}{K_a}} \quad (31)$$

Numériquement, on trouve $\omega = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est absurde puisque cette valeur est supérieure à la quantité initiale de NH_3 . Il ne peut évidemment pas se former plus d'ion ammonium qu'il n'y a d'ammoniac initialement. L'approximation effectuée n'est manifestement pas justifiée. Il faut résoudre l'équation du second degré, qui conduit à $\omega = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui correspond à $\text{pH} = 8,8$. L'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable car $\text{pH} \approx 8,5$.

BCPST1 Fénélon
Nicolas Clatin 2007

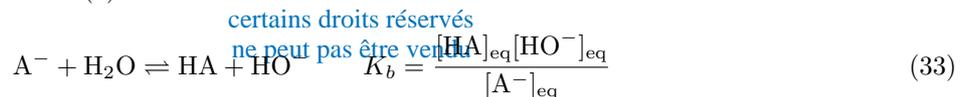
Le taux de réaction est ici :

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{reagi}}}{[\text{NH}_3]_{\text{introduit}}} = \frac{\omega}{C_0} = 0,70 \quad (32)$$

Il est clair que la réaction sur l'eau n'est pas peu avancée, puisque son taux d'avancement est de 70%. La constante d'équilibre de la réaction est très petite devant 1, et la réaction n'est cependant pas du tout limitée. En fait, on peut montrer que, pour une constante d'équilibre donnée, plus la base ou l'acide est introduit dans l'eau avec une concentration faible, plus la réaction est avancée. C'est la **loi de dilution d'Ostwald**.

3.2.2 Constante de basicité.

Il est possible, mais nullement indispensable, d'introduire la constante de basicité K_b , définie comme la constante d'équilibre de la réaction (9) d'une base faible A^- sur l'eau :



La réaction d'une base faible sur l'eau peut alors être traitée comme celle d'un acide faible sur l'eau, en remplaçant K_a par K_b et h par ω . En effet, il est aisé de constater que pour un couple HA/A^- , on a :

$$K_a K_b = K_e \quad (34)$$

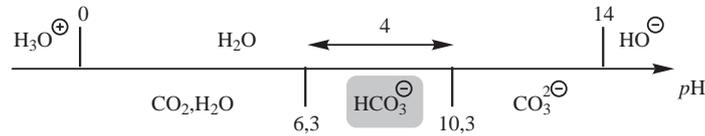
Dès lors, la relation (30) s'écrit : $K^o = K_b$, relation analogue à (25) ; de même, la relation (31) devient : $\omega = \sqrt{C_0 K_b}$, analogue à (27).

Il est parfaitement licite de travailler avec la constante de basicité lorsqu'on traite le cas de la réaction d'une base faible. Cependant, les confusions sont faciles, et, sauf aisance particulière dans la manipulation des calculs de concentrations, je conseille de n'utiliser que la constante d'acidité.

3.3 Cas des ampholytes.

Un **ampholyte** est une espèce qui est **à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple**. C'est le cas de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , qui intervient dans les deux couples $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ ($pK_{a1} = 6,3$), et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{a2} = 10,3$).

On cherche le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate à la concentration introduite $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le diagramme de prédominance est :



Le meilleur acide introduit en solution est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , et la meilleure base est aussi l'ion hydrogénocarbonate. La réaction prépondérante est donc :



L'ion hydrogénocarbonate en tant qu'acide et en tant que base a le même domaine de prédominance. La réaction est donc vraisemblablement limitée, et on lit directement sur le diagramme : $K^\circ = 10^{-4}$. Le tableau d'avancement est le suivant :

	2HCO_3^-	\rightleftharpoons	$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$	$+$	CO_3^{2-}
introduit	C_0		y		y
à l'équilibre	$C_0 - 2y$		y		y

À l'équilibre, on peut écrire :

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}^2} = \frac{y^2}{(C_0 - 2y)^2} \Rightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{y}{C_0 - y} \quad (36)$$

ce qui est une équation du premier degré en y . Cependant, comme $K^\circ \ll 1$, on peut faire l'hypothèse que la réaction est très limitée; dans ce cas, $C_0 - y \approx C_0$ et :

$$\sqrt{K^\circ} \approx \frac{y}{C_0} \Rightarrow y = C_0 \sqrt{K^\circ} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (37)$$

Le résultat est en accord avec l'hypothèse. Les concentrations à l'équilibre sont donc : $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = y = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En outre, à l'équilibre :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} = 8,3 \quad (38)$$

On peut aussi utiliser une astuce, qui consiste à calculer le produit des constantes d'acidité. En effet, en simplifiant les concentrations qui sont égales d'après le bilan de matière :

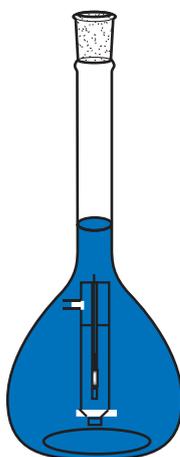
$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 \quad (39)$$

En passant au logarithme décimal, on trouve immédiatement le pH :

$$pK_{a1} + pK_{a2} = 2pH \Rightarrow \boxed{pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}} = 8,3 \quad (40)$$

La réaction ayant une constante d'équilibre très inférieure à 1 est vraisemblablement limitée, et on peut supposer que la concentration à l'équilibre de l'ion hydrogénocarbonate est quasiment inchangée par rapport à sa valeur initiale, soit $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En utilisant les constantes d'acidité, on retrouve les concentrations des autres espèces.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

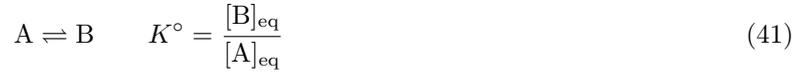


certains droits réservés
ne peut pas être vendu

4 Cas de plusieurs réactions prépondérantes successives.

4.1 La méthode des systèmes équivalents.

On s'intéresse maintenant au cas où plusieurs réactions prépondérantes se déroulent dans le milieu réactionnel. En pratique, il est commode de raisonner en utilisant la notion de systèmes équivalents. Considérons deux espèces liées selon un équilibre de constante d'équilibre K° :



Partant d'un système contenant uniquement A à la concentration introduite C_0 , le tableau d'avancement s'écrit :

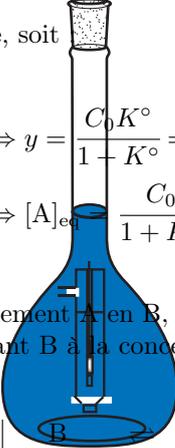
	A	\rightleftharpoons	B
introduit	C_0		0
équilibre	$C_0 - y$		y

À l'équilibre, la constante d'équilibre est réalisée, soit

$$K^\circ = \frac{y}{C_0 - y} \Rightarrow y = \frac{C_0 K^\circ}{1 + K^\circ} = [B]_{\text{eq}} \quad (42)$$

$$\Rightarrow [A]_{\text{eq}} = \frac{C_0}{1 + K^\circ} \quad (43)$$

Supposons maintenant qu'on convertisse intégralement A en B, puis qu'on laisse le système évoluer vers son état d'équilibre. On part alors d'un système contenant B à la concentration introduite C_0 .



	B	\rightleftharpoons	A
introduit	C_0		0
équilibre	$C_0 - y$		y

La constante de cet équilibre est $1/K^\circ$. À l'équilibre, elle est réalisée, soit :

$$\frac{1}{K^\circ} = \frac{[A]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} = \frac{y}{C_0 - y} \Rightarrow y = \frac{C_0}{1 + K^\circ} = [A]_{\text{eq}} \quad (44)$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{eq}} = \frac{C_0 K^\circ}{1 + K^\circ} \quad (45)$$

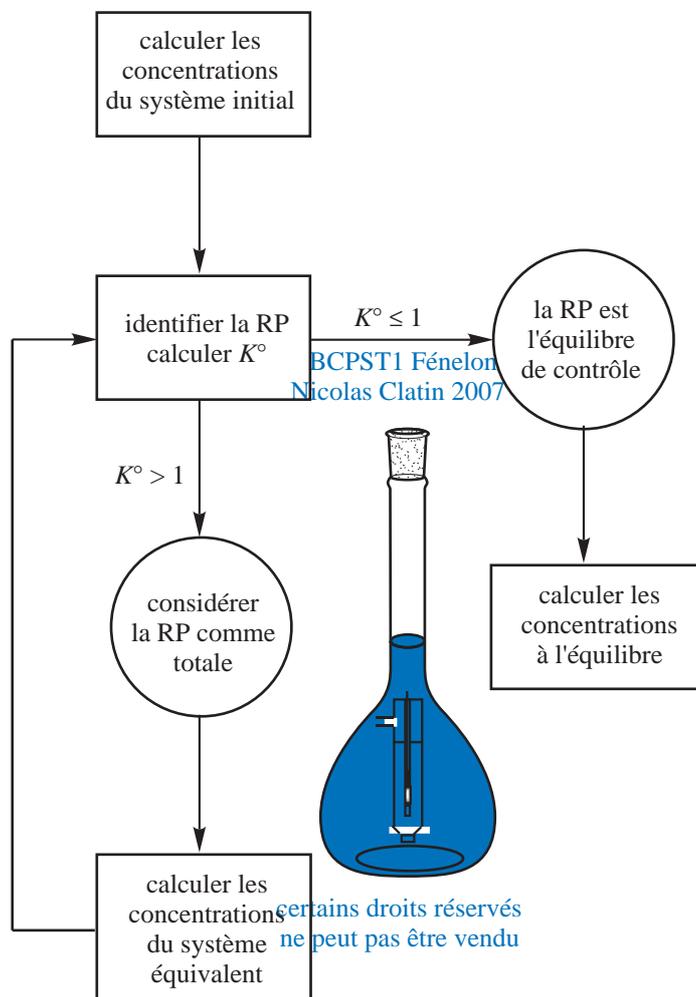
On parvient donc au même état d'équilibre dans les deux cas. Les deux systèmes sont **équivalents**. Autrement dit, on peut calculer l'état d'équilibre directement en considérant la réaction qui se produit, ou en supposant que cette réaction a lieu de façon totale puis en regardant ce qui se passe.

Pour les réactions en solution, on peut procéder étape par étape, selon le processus suivant :

- identifier la réaction prépondérante,
- si sa constante d'équilibre est inférieure à 1, déterminer l'état d'équilibre comme au paragraphe 3, et le problème est terminé;
- si sa constante d'équilibre est supérieure à 1, faire comme si la réaction était totale, autrement dit, considérer le système équivalent,
- recommencer le processus en raisonnant sur le système équivalent.

Il convient d'insister sur le fait que cet algorithme n'est qu'une technique de calcul, permettant de décomposer un problème compliqué en une succession de calculs simples, menant à une estimation acceptable du pH. Il existe évidemment des situations où ce procédé de calcul est trop approximatif pour parvenir au résultat.

Ceci qui peut se schématiser sur l'*arbre décisionnel* ci-dessous :



L'**équilibre de contrôle** correspond au premier équilibre trouvé dont la constante d'équilibre est inférieure ou égale à 1. Il se traite comme au paragraphe 3.

4.2 Action d'un acide fort sur une base faible en excès.

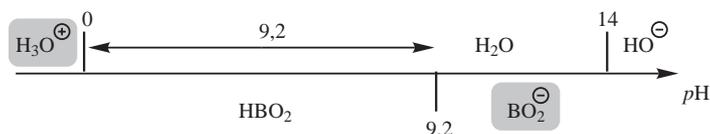
Soit un litre d'une solution d'ions borate BO_2^- ($pK_a = 9,2$) de concentration introduite $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute à cette solution $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique HCl. On veut calculer le pH avant et après ajout de HCl.

On peut calculer le pH de la solution initiale, en faisant les approximations (justifiées ici) habituelles. On obtient :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{C_0 \frac{K_e}{K_a}} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 10,6 \quad (46)$$

L'acide chlorhydrique étant un acide fort, il n'existe pas en tant que tel dans l'eau. Introduire $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de HCl revient en fait à introduire un mélange de $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ion chlorure Cl^- et $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions oxonium H_3O^+ .

Le meilleur acide introduit en solution est H_3O^+ , et la meilleure base introduite est l'ion borate BO_2^- . La réaction prépondérante s'écrit donc :



Cette réaction a une constante d'équilibre supérieure à 1, puisque les domaines des deux espèces sont disjointes. Comme il sont séparés de 9,2 unités $p\text{H}$, différence entre les pK_a des couples mis en jeu, la constante d'équilibre est $K^\circ = 10^{9,2}$, valeur qu'on peut retrouver par le calcul :

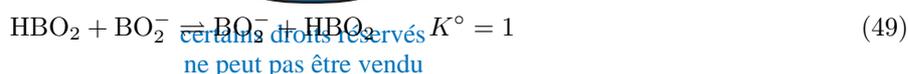
$$K^\circ = \frac{[\text{HBO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{BO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2} \quad (48)$$

On se trouve en présence d'une réaction prépondérante de constante d'équilibre supérieure à 1. On écrit alors le tableau d'avancement en supposant la réaction totale :

	BO_2^-	+	H_3O^+	\rightleftharpoons	HBO_2	+	H_2O
introduit	10^{-2}		$4 \cdot 10^{-3}$				
à l'équilibre	$6 \cdot 10^{-3}$		ϵ		$4 \cdot 10^{-3}$		

La notation ϵ en chimie désigne par principe une quantité très petite. On évite, dans le cadre des réactions acido-basiques en solution aqueuse d'écrire que la concentration de l'ion oxonium ou de l'ion hydroxyde est nulle, puisque ces deux ions sont toujours présents en solution. De même, un acide faible et sa base conjuguée sont toujours en équilibre l'un avec l'autre, et leurs concentrations ne sont jamais nulles.

Le meilleur acide présent est maintenant l'acide borique HBO_2 et la meilleure base présente est l'ion borate BO_2^- . La réaction prépondérante est alors :



C'est l'équilibre de contrôle. Comme il ne fait pas évoluer la composition de la solution, les concentrations calculées à l'issue de la première réaction sont les concentrations à l'équilibre. Le $p\text{H}$ vaut :

$$p\text{H} = pK_a + \log \frac{[\text{BO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{HBO}_2]_{\text{eq}}} = 9,4 \quad (50)$$

La solution ainsi obtenue est un **mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en proportions comparables** ; on l'appelle une **solution tampon**. Son $p\text{H}$ varie peu lors d'une modification pas trop grande de la composition de la solution, et reste proche du pK_a du couple. En particulier :

le $p\text{H}$ d'une solution tampon varie peu lors :

- d'une dilution modérée,
- d'un ajout modéré d'acide,
- d'un ajout modéré de base.

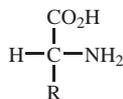
Le pouvoir tampon d'une solution est maximal lorsque l'acide et la base conjuguée sont en quantité égale, c'est-à-dire lorsque $p\text{H} = pK_a$. Cependant, pour obtenir une bonne solution tampon, il est souvent nécessaire de procéder à des mélanges bien choisis de plusieurs couples acido-basiques.

Les solutions tampon sont extrêmement importantes en biologie : la plupart des systèmes biologiques (enzymes, cellules, sang, bactéries) ne peuvent fonctionner ou vivre que dans des domaines de $p\text{H}$ restreints et très précis. Il peut également être important de contrôler le $p\text{H}$ au cours de certaines réactions chimiques. Enfin, c'est avec une solution tampon qu'on étalonne les $p\text{H}$ -mètres.

5 Les acides aminés.

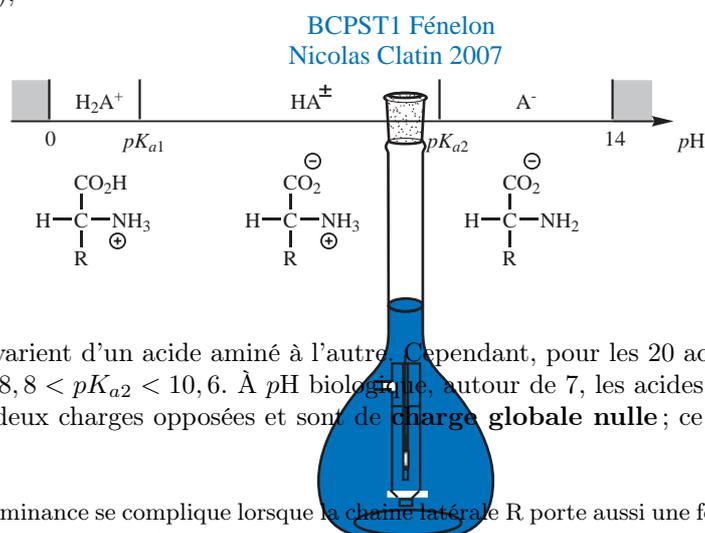
5.1 Couples mis en jeu.

Les acides aminés ont pour formule générale :



où R est un groupe latéral, caractéristique de l'acide aminé. Ils contiennent une fonction acide carboxylique et une fonction amine, qui ont toutes les deux des propriétés acido-basiques. Les pK_a de ces deux groupes sont tels qu'en milieu neutre, la fonction acide carboxylique est sous forme de sa base conjuguée (carboxylate $-\text{CO}_2^-$), et la fonction amine est sous la forme de son acide conjugué (ammonium $-\text{NH}_3^+$). En solution dans l'eau, ils interviennent donc dans deux les couples acido-basiques :

- $\text{H}_2\text{A}^+/\text{HA}^\pm$ (pK_{a1}),
- HA^\pm/A^- (pK_{a2}).



Les valeurs des pK_a varient d'un acide aminé à l'autre. Cependant, pour les 20 acides aminés essentiels, on a : $1,8 < pK_{a1} < 2,6$ et $8,8 < pK_{a2} < 10,6$. À pH biologique, autour de 7, les acides aminés sont donc sous la forme HA^\pm . Ils portent deux charges opposées et sont de **charge globale nulle**; ce sont des **zwitterions** ou **amphions**.

Le diagramme de prédominance se complique lorsque la chaîne latérale R porte aussi une fonction ayant des propriétés acido-basiques, ce qui advient pour 7 acides aminés essentiels.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

5.2 Point isoélectrique.

On considère une solution contenant un acide aminé. On appelle **point isoélectrique** le pH pour lequel la **charge totale portée par l'acide aminé est nulle**. Par charge totale, on entend la charge portée par toutes les molécules d'acide aminé, quelle que soit leur forme acido-basique, soit les 3 formes H_2A , HA^\pm et A^- , dans le cas où le groupe R n'a pas de propriétés acido-basique. En appelant Q_{AA} la charge totale, et q_j la charge portée par l'espèce j , on peut donc écrire, au point isoélectrique :

$$Q_{AA} = q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{HA}^\pm} + q_{\text{A}^-} = 0 \quad (51)$$

L'amphion ayant une charge globale nulle, cela revient à écrire :

$$q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{A}^-} = 0 \quad (52)$$

Dans le cas où le groupe latéral R n'a pas de propriétés acido-basiques, les seules charges portées par l'acide aminé sont celles du groupe amine (sous forme ammonium) et celle du groupe acide carboxylique (sous forme carboxylate). L'équation précédente revient donc à :

$$n_{\text{H}_2\text{A}^+} = n_{\text{A}^-} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-] \quad (53)$$

Remplaçons chacun des deux termes à l'aide des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :

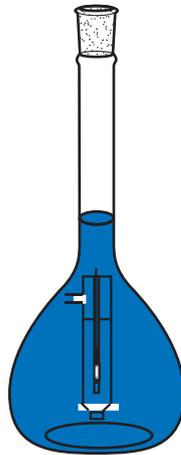
$$\frac{[\text{HA}^\pm][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}[\text{HA}^\pm]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1}K_{a2} \quad (54)$$

En passant au logarithme, on constate en définitive que, dans le cas où R n'a pas de propriétés acido-basiques, le point isoélectrique se trouve au milieu du domaine de prédominance de l'amphion :

$$p\text{H} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (55)$$

C'est également à ce $p\text{H}$ que la concentration de l'amphion est maximale. En effet, ce point se trouve simultanément le plus loin à la fois du domaine de la forme acide et du domaine de la forme basique.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007



certains droits réservés
ne peut pas être vendu