

ACIDES ET BASES

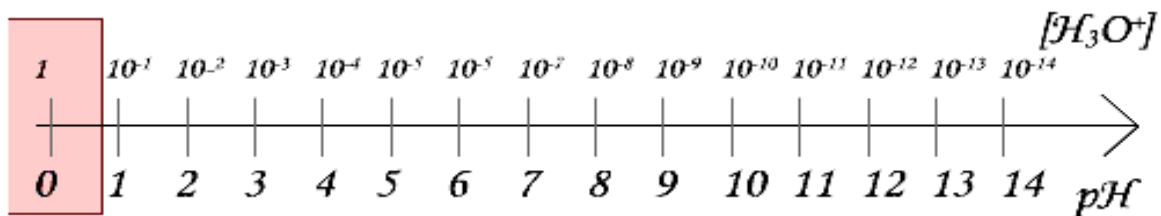
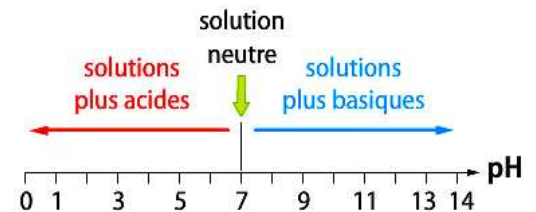
I. Comment définir et mesurer le pH ?

Les propriétés acide ou basique d'une solution aqueuse dépendent de la concentration en ion oxonium qui peut varier de quelques mol/L à 10^{-15} mol/L. L'utilisation de valeurs si différentes et parfois très petites, n'est pas sans poser quelques problèmes, Aussi en 1909, le chimiste Danois S. SORENSEN introduit, en utilisant la fonction mathématique logarithme décimal une nouvelle grandeur plus pratique : le pH

1. Propriété :

Le pH permet de savoir si une solution a un caractère acide ($\text{pH} < 7$) ou un caractère basique ($\text{pH} > 7$).

Le pH augmente lorsque la concentration en ion oxonium diminue et inversement.

2. Définition :

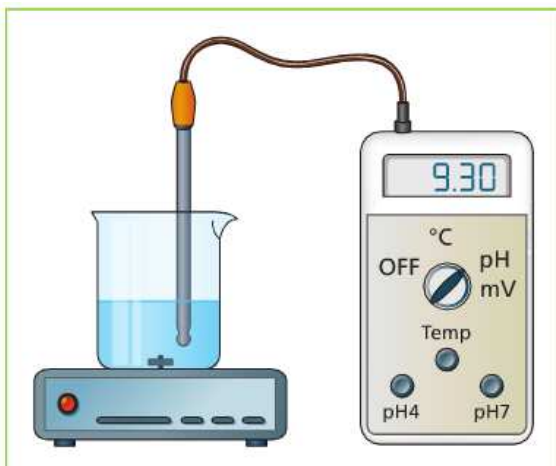
Pour des solutions aqueuses diluées ($[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), le pH est définie par :

$$\boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

{ Le pH est une grandeur sans unité
 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la valeur de la concentration en ions oxonium en mol.L^{-1}

Inversement, on peut remonter à la concentration en ions oxonium à partir du pH d'une solution en effectuant :

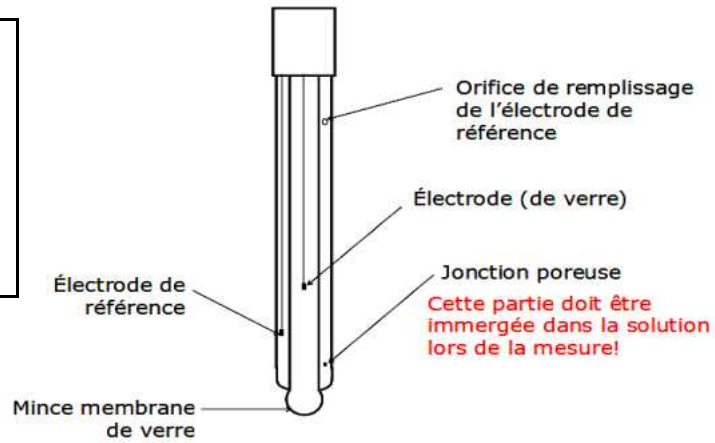
$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

3. Mesure du pH :

Pour mesurer le pH d'une solution avec précision, on utilise un **pH-mètre**. Celui-ci se compose d'une sonde de mesure relié à un voltmètre électronique gradué en unité de pH.

La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence. La tension U qui apparaît aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine du pH :
 $U = a - b \cdot \text{pH}$ avec a et b des coefficients positifs qui dépendent de la température et de l'état des électrodes.

SCHÉMA D'UNE ÉLECTRODE COMBINÉE :



Il est nécessaire d'étalonner un PH-mètre avant toute utilisation (afin de déterminer les constante a et b)

Toute concentration déduite d'une mesure de pH devra être exprimé avec au plus 2 chiffres significatifs

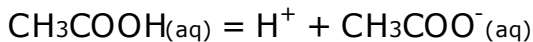
I. Qu'est ce qu'un acide et une base ?

1. Acide et base : définition de Bronsted

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+

• **Exemple :**

L'acide éthanoïque CH_3COOH peut céder son proton selon la réaction :

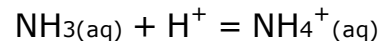


On obtient alors **forcément une base**, CH_3COO^- , appelée **base conjuguée** de l'acide éthanoïque.

Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+

• **Exemple :**

L'ammoniac NH_3 peut capter un proton selon la réaction :



On obtient alors **forcément un acide**, NH_4^+ , appelée **acide conjuguée** de l'ammoniac

2. Couple acide/base et réaction acido-basique :

• **Définition**

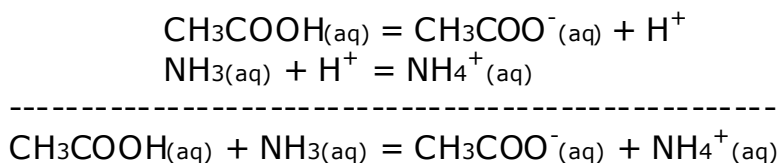
Un acide et une base conjugués forment un couple appelé couple acide base et noté Acide / Base.

Le passage de l'acide à la base conjuguée ou vice versa est formalisé par une demi équation : Acide = Base + H^+

Une réaction acido-basique met en jeu un transfert de protons entre l'acide d'un couple acido-basique et la base d'un autre couple acido-basique

• **Exemple :**

Nous venons de voir deux couples : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ et $NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$
Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac :



Le proton cédé par la molécule d'acide éthanoïque a été capté par l'ammoniac.

II. Qu'est ce qu'un acide ou une base faible/forte ?

1. Transformation totale et limitée

• Mise en évidence expérimentale

On considère la solution S_1 d'acide éthanoïque ayant les caractéristiques suivante :

Concentration en soluté apporté $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}^{-1}$
Volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$
 $\text{pH} = 3,4$

Le tableau d'avancement associé à la réaction étudiée s'écrit :

Équation	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial $x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	Solvant	0	0
État inter- médiaire x	$C_1 \cdot V_1 - x$	Solvant	x	x
État final x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	Solvant	x_f	x_f

L'acide éthanoïque étant le réactif limitant, **l'avancement maximal x_{max}** serait atteint si à l'état final celui-ci était totalement consommé :

$$C_1 V_1 - x_{\text{max}} = 0 \quad \text{Soit} \quad x_{\text{max}} = C_1 V_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

D'après le tableau d'avancement, **l'avancement final x_f** vaut :

$$x_{\text{max}} = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{Soit} \quad x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_1 = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1 = 10^{-3,4} \times 100 \cdot 10^{-3} = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

On constate que $x_f \ll x_{\text{max}}$. La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est donc pas totale : Le réactif limitant n'a pas totalement réagi et les réactif et les produits coexistent à l'état final :

Espèce chimique	État initial	État final
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	100×10^{-5}	96×10^{-5}
H_2O	Solvant	Solvant
CH_3CO_2^-	0	4×10^{-5}
H_3O^+	0	4×10^{-5}

• Conclusion

A l'état final, un système chimique n'évolue plus, c'est-à-dire que les quantités de matière des différentes espèces chimiques présentes ne varient plus ; on a alors atteint **l'avancement final x_f** de la transformation chimique

L'avancement maximal x_{max} est atteint si l'un des réactifs au moins est épuisé, ce réactif étant le réactif limitant.

Une transformation chimique est dite totale si le réactif limitant à entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est alors égal à l'avancement maximal :

$$\mathbf{x_f = x_{\text{max}}}$$

Une transformation chimique est dite limitée si aucun des réactifs n'a totalement disparu à l'état final. L'avancement final est alors inférieur à l'avancement maximal :

$$\mathbf{x_f < x_{\text{max}}}$$

Remarque : en pratique, toutes les réactions sont plus ou moins limitées et il n'existe donc pas de réaction réellement « totale » mais certaines peuvent être considérées comme « quasi-totale » si à l'état final la quantité de réactif limitant est négligeable.

2. Taux d'avancement final

Cet outil **compare l'avancement final de la réaction avec son avancement maximal** afin de connaître le caractère plus ou moins total de la transformation étudiée.

$$\tau = \frac{X_f}{X_{\max}} \begin{cases} \tau : \text{taux d'avancement final de la transformation (sans unité)} \\ X_f : \text{avancement final correspondant à l'état d'équilibre obtenu (mol)} \\ X_{\max} : \text{avancement maximal que l'on obtiendrait si la réaction était totale (mol)} \end{cases}$$

Le taux d'avancement final indique le pourcentage de l'acide initial qui se trouve dissocié dans l'état final.

τ est un nombre sans dimension compris en 0 et 1

Si $\tau = 0$ la réaction n'a pas lieu

Si $\tau < 1$ la réaction est limitée

Si $\tau = 1$ la réaction est totale

3. Notion d'équilibre chimique d'un système :

On dit qu'un système chimique, siège d'une transformation limitée, est dans un état d'équilibre chimique, lorsque la concentration des réactifs et des produits n'évoluent plus. Cet état correspond à l'état final de la transformation : il y a alors coexistence des produits et des réactifs.

Toute réaction chimique limitée peut se dérouler dans les deux sens.

Dans l'équation chimique qui représente une telle réaction, le symbole \rightarrow est remplacé par une double flèche \rightleftharpoons

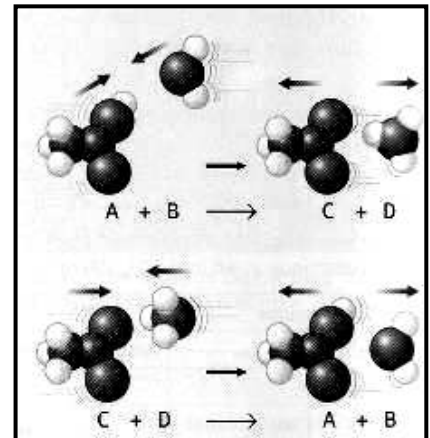
• Interprétation microscopique :

Considérons un système chimique siège d'une transformation limitée modélisé par la réaction : $A+B \rightleftharpoons C+D$

A l'état d'équilibre, le système ne présente plus de modification des « grandeurs observables » (concentration, T° , pH, couleur, conductance)

Mais l'agitation thermique demeure et des chocs efficaces se produisent entre A et B, mais aussi entre C et D : il disparaît donc à chaque instant autant d'entité chimique par la réaction directe qu'il s'en forme par la réaction inverse : les deux réactions directe et inverse se compensent exactement.

Un tel équilibre est appelé équilibre dynamique



4. Acides et bases fortes

Un acide AH est fort si sa réaction avec l'eau est quasi-totale :



L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau : il se dissocie totalement.

• Exemple :

L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort :
 $HCl + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Une base A^- est forte si sa réaction avec l'eau est quasi-totale :



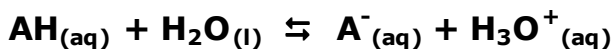
La base A^- n'existe donc pas dans l'eau : elle se dissocie totalement.

• Exemple :

L'ion méthylate est une base forte :
 $CH_3O^- + H_2O(l) \rightarrow CH_3OH(aq) + HO^-(aq)$

5. Acides et bases faibles

Un acide AH est faible si sa réaction avec l'eau est limitée :

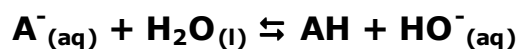


A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes

- **Exemple :**

Les acides carboxyliques sont des acides faibles

Une base A⁻ est faible si sa réaction avec l'eau est limitée :



A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes

- **Exemple :**

Les ions carboxylates et les amines sont des bases faibles dans l'eau

III. Qu'est ce qu'une constante d'acidité ?

1. Notion de constante d'équilibre

Lorsqu'un système chimique est à l'équilibre il existe une relation constante entre la concentration des produits et des réactifs appelée constante d'équilibre et noté K.

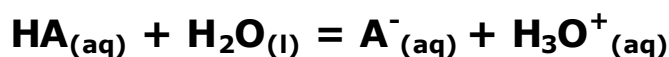
Pour une réaction en solution aqueuse : $a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} = c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$

La constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \frac{[\text{D}]_f^d \times [\text{C}]_f^c}{[\text{B}]_f^b \times [\text{A}]_f^a} \quad \left\{ \begin{array}{l} K : \text{constante d'équilibre (grandeur sans dimension)} \\ [\text{X}]_f : \text{concentration des espèces à l'état final (mol.L}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

2. Constante d'acidité Ka d'un couple acido-basique

Soit un acide $\text{HA}_{(\text{aq})}$ et sa base conjuguée $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$. La constante d'acidité K_a de ce couple acide/base est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau



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

Généralement, pour avoir des nombres de l'ordre de grandeur de l'unité ; on introduit une grandeur : le pKa

A la constante d'acidité K_a on associe donc son $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{et} \quad K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

- **Exemple :**

Le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ a pour constante d'acidité :

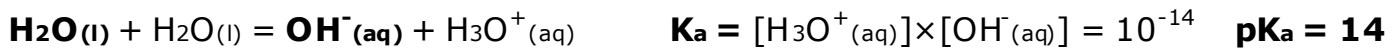
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_f} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{p}K_a = 4.76)$$

Cette constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

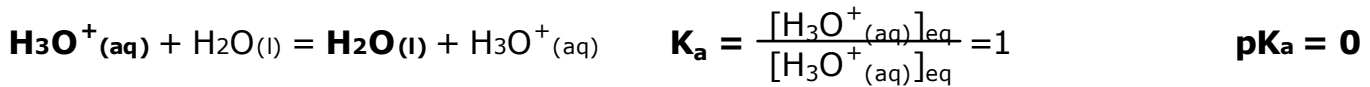
- **Les couples acido-basiques de l'eau**

L'eau est membre de deux couples acido-basiques :

Soit elle est l'acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{OH}^-_{(aq)}$:



Soit elle est la base dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$:



3. Produit ionique K_e de l'eau

- **La réaction d'autoprotolyse de l'eau**

L'eau est un **ampholyte** (ou amphotère) c'est-à-dire qu'elle joue à la fois le rôle d'acide et de base, il existe donc une réaction acido-basique entre l'acide H_2O et la base H_2O

Mesurons le pH d'une eau pure. On trouve $\text{pH} = 7$ à 25°C .

Ceci signifie que la concentration des ions oxonium dans cette eau est de :

$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$. D'où proviennent-ils ?

Puisqu'il n'y a que des molécules d'eau dans une eau pure, ce sont ces molécules d'eau qui ont données naissance aux ions oxonium.

De plus comme une solution est neutre électriquement, il y a présence d'anions en même quantité que les cations oxonium.

- **Equation de la réaction et produit ionique :**

La réaction acido-basique qui a lieu entre 2 molécules d'eau dans toutes solution aqueuse est appelé autoprotolyse de l'eau, elle est représenté par l'équation :



A cette réaction, on associe une constante d'équilibre K_e appelée produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{OH}^-]_f$$

Comme il y a autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde produits par l'autoprotolyse : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ et :

$$K_e = 10^{-14} \quad \text{et} \quad \text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

- **Exercice d'application :**

Soit une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Quelle est la valeur de son pH ?

Comme il s'agit d'une solution aqueuse, la réaction d'autoprotolyse de l'eau à lieu et nous pouvons donc utiliser la relation : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{eq}} = 10^{-14}$

D'où : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{eq}}} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

Alors $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = -\log 2,0 \cdot 10^{-12} = 11,7$

IV. Comparaison des acides et des bases entre elles pour une même concentration apportée:

1. Comment comparer des acides entre eux ?

A concentration apportée égale, un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton. Pour comparer deux acides entre eux, on compare donc **leur dissociation dans l'eau**. Plus cette dissociation est **importante**, plus on dit que l'acide est « **fort** ».

A concentration apportée égale, un acide est d'autant plus fort que le taux d'avancement final τ de la réaction entre l'acide et l'eau est grand

- Relation entre le pH et la force des acides

On considère la dissociation d'un acide $\text{HA}_{(\text{aq})}$, de concentration en soluté apporté « c », dans l'eau selon l'équation :

	$\text{HA}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	=	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
EI	n		∞		0		0
E en cours de transformation	n-x		∞		x		x
EF	n-x _f		∞		x _f		x _f
EF si la réaction est totale	n-x _{max}		∞		x _{max}		x _{max}

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V}{c \cdot V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

On voit alors que, pour une même concentration d'acide apportée, plus un acide est dissocié dans l'eau (τ important), plus la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$ sera grande et donc plus le pH final de la solution sera petit.


Pour une même concentration en soluté apporté, un acide est d'autant plus fort que le pH de la solution est faible.

- Relation entre K_a et la force des acides

Expérimentalement, on **mesure le pH de différentes solutions acides de même concentration $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L**. On calcul alors le taux d'avancement de la réaction et on met en relation ces résultats avec le $\text{p}K_a$ des couples :

Pour une même concentration en soluté apporté, un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité K_a du couple mis en jeu est grande et donc que $\text{p}K_a$ est faible

Acide	éthanoïque	méthanoïque	chlorhydrique
pH	3,40	2,90	2,00
τ	0,040	0,13	1,0
K_a	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^6$
$\text{p}K_a$	4,75	3,75	- 6,3



force croissante de l'acide

Doc. 11 Évolution du comportement d'acides en solution aqueuse pour une même concentration apportée $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol . L⁻¹.

2. Comment comparer des bases entre elles :

Par définition, à concentration apportée égale, une base est d'autant plus forte que le taux d'avancement final de la réaction entre la base et l'eau est grand.

- **Relation entre le pH et la force des bases**

On considère la dissociation d'une base $B_{(aq)}$, de concentration en soluté apporté « c », dans l'eau selon l'équation :

	$B_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$BH^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$
EI	n		∞		0		0
E en cours de transformation	n-X		∞		X		X
EF	n-X _f		∞		X _f		X _f
EF si la réaction est totale	n-X _{max}		∞		X _{max}		X _{max}

$$\tau = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{[HO^-]_f \cdot V}{c \cdot V} = \frac{[HO^-]}{c} = \frac{K_e}{[H_3O^+] \cdot c} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH} \cdot c} = \frac{10^{pH-pK_e}}{c}$$

On voit alors que, pour une même concentration de base apportée, plus une base est dissociée dans l'eau (τ important), plus la concentration en ions $H_3O^+_{(aq)}$ sera faible et donc plus le pH final de la solution sera grand.


Pour une même concentration en soluté apporté, une base est d'autant plus forte que le pH de la solution est grand.

- **Relation entre K_a et la force des bases**

Expérimentalement, on mesure le pH de différentes solutions acides de même concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. On calcule alors le taux d'avancement de la réaction et on met en relation ces résultats avec le pK_a des couples :

Pour une même concentration en soluté apporté, une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_a du couple mis en jeu est faible et donc que pK_a est grand

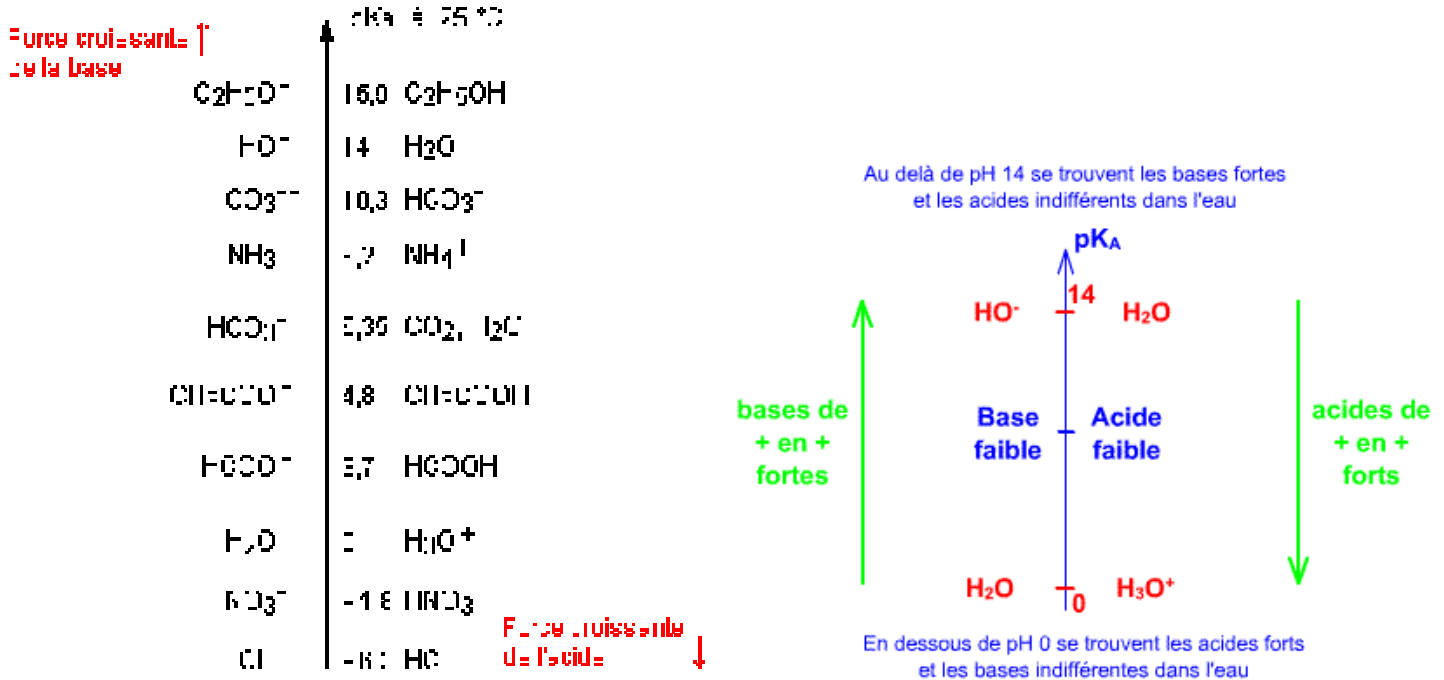
Base	ammoniac	méthylamine
pH	10,6	11,4
τ	0,040	0,25
K_a	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
pK_a	9,2	10,7


 force croissante de la base

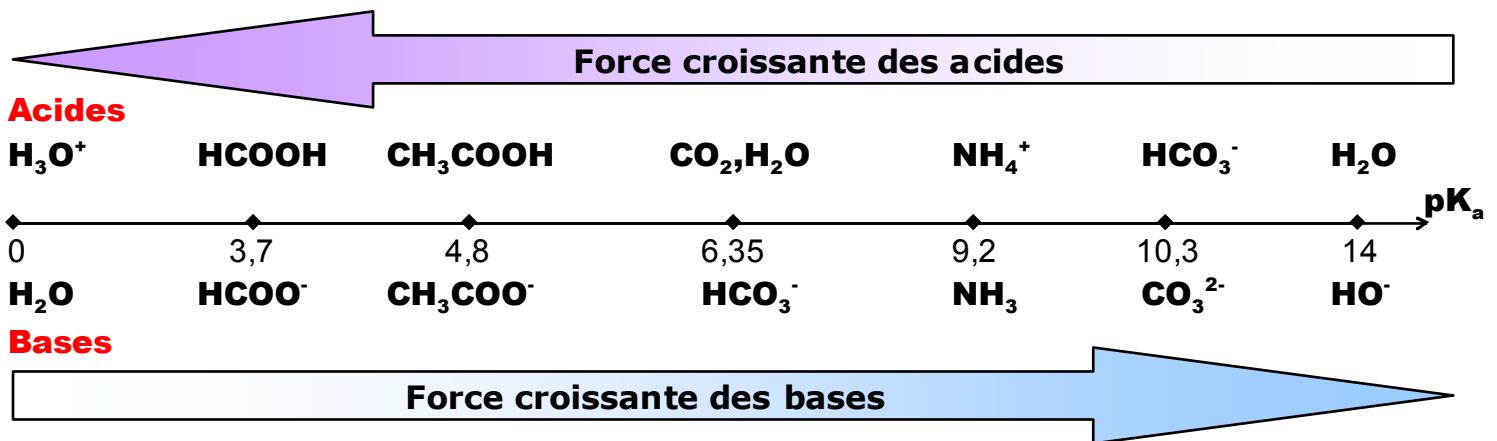
Doc. 14 Évolution du comportement de bases en solution aqueuse, pour une même concentration apportée $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

3. Echelle de pK_a

Les valeurs de pK_a sont regroupés sur un axe vertical ou horizontal appelé échelle des pK_a. Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_a sont celle des pK_a des couples de l'eau. En solution aqueuse l'acide le plus fort est l'ion H₃O⁺ et la base la plus forte est l'ion HO⁻



- **Autre représentation :**



- **Remarque :**

Puisque tous les acides forts se dissocient entièrement dans l'eau, ils sont tous aussi fort les uns que les autres dans l'eau.

Puisque toutes les bases fortes se dissocient entièrement dans l'eau, elles sont toutes aussi fortes les unes que les autres dans l'eau.

Les couples acide faible / base faible ont tous des constantes d'acidité comprises entre 1 et 10⁻¹⁴

V. Diagramme de prédominance et de distribution d'espèces acides et basiques en solution :

1. Relation entre pH et pK_a

Soit un couple acido-basique HA_(aq)/A⁻_(aq) de $K_a = \frac{[H_3O^+]_f \times [A^-]_f}{[AH]_f}$

On cherche la relation entre le K_a et le pH, pour cela, on prend le logarithme de cette expression :

$$\text{Log}(K_a) = \log[H_3O^+]_f + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

$$-\log[H_3O^+_{(aq)}]_f = -\text{Log}(K_a) + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}}$$

2. Diagramme de prédominance

Dans un système chimique, on dit qu'une espèce A est prédominante par rapport à l'espèce B si [A] > [B]

Ainsi :

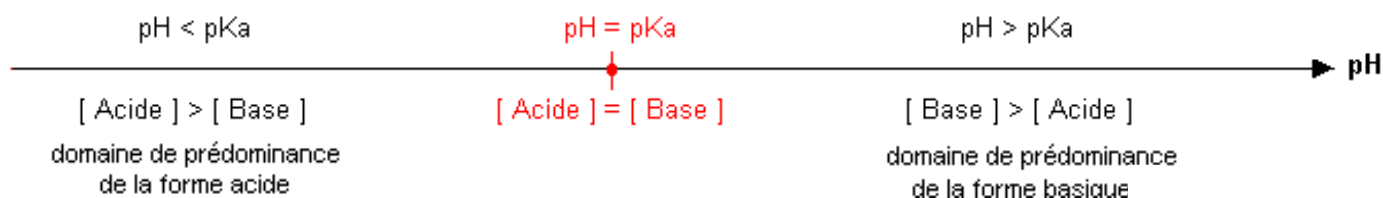
Si pH = pK_a alors $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 0$ donc [A⁻_(aq)] = [HA_(aq)]

Si pH < pK_a alors $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 0$ donc [A⁻_(aq)] < [HA_(aq)] : l'acide prédomine

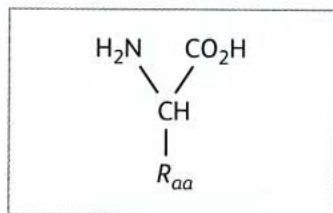
Si pH > pK_a alors $\log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 0$ donc [A⁻_(aq)] > [HA_(aq)] : la base prédomine

Le diagramme de prédominance représente les zones de pH ou les espèces d'un couple acide/base prédominent.

le diagramme de prédominance obtenu est donc :



3. Application aux acides α -aminés



11 Représentation générale d'un acide α -aminé. R_{aa} représente un groupe d'atomes.

Acide	pK_a
méthanoïque $H-CO_2H$	3,8
éthanoïque CH_3-CO_2H	4,8
benzoïque $C_6H_5-CO_2H$	4,2
lactique $CH_3-CH(OH)-CO_2H$	3,9

12 Valeurs de pK_a de quelques couples $R-CO_2H/R-CO_2^-$ à 25 °C.

• Les protéines constituent, après l'eau, les espèces chimiques les plus abondantes dans les cellules (20 % en masse environ). Leur rôle est fondamental dans le fonctionnement d'un organisme vivant (structure, catalyse de réactions chimiques, réception de signaux, transport de substances vers l'intérieur ou l'extérieur de la cellule, etc.). Ce sont des macromolécules constituées d'un enchaînement d'espèces chimiques appelées acides α -aminés.

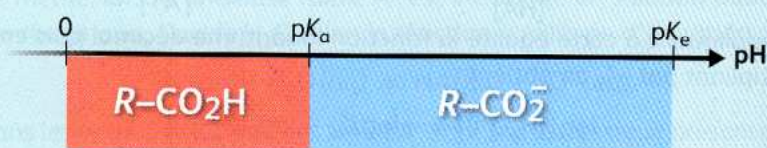
Un acide α -aminé possède au moins deux groupes caractéristiques présentant des propriétés acido-basiques : un groupe carboxyle et un groupe amino (**figure 11**).

• Avant de nous intéresser au diagramme de prédominance d'un acide α -aminé, étudions celui des espèces chimiques possédant un seul de ces deux groupes.

A Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont en général des acides faibles. Leur base faible conjuguée, appelée **ion carboxylate**, présente le groupe caractéristique $-CO_2^-$. Le pK_a du couple acide carboxylique/ion carboxylate est en général compris entre 2 et 5 (**tableau 12**).

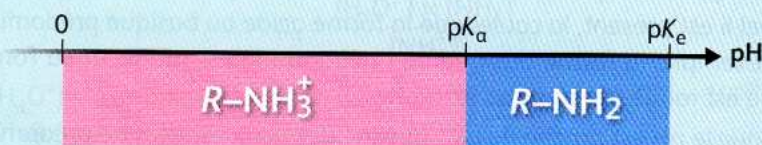
Le diagramme de prédominance du couple $R-CO_2H/R-CO_2^-$ est :



B Amines

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

Le diagramme de prédominance du couple $R-NH_3^+/R-NH_2$ est :



Amine	pK_a
méthylamine CH_3-NH_2	10,6
diméthylamine $(CH_3)_2NH$	10,8
triméthylamine $(CH_3)_3N$	9,8

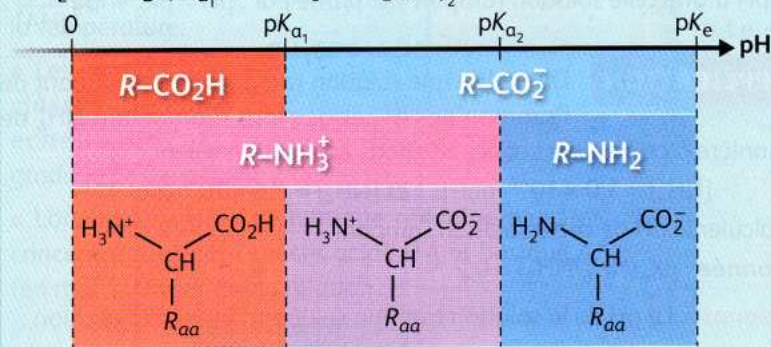
13 Valeurs de pK_a de quelques couples $R-NH_3^+/R-NH_2$ à 25 °C.

Les amines dont l'atome d'azote est lié à deux ou trois atomes de carbone possèdent des propriétés analogues (**tableau 13**).

Acides α -aminés

- Les propriétés acido-basiques d'un acide α -aminé sont dues au groupe carboxyle (couple $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^-$, $\text{p}K_{a_1}$ voisin de 2) et au groupe amino (couple $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$, $\text{p}K_{a_2}$ voisin de 10).
- Pour construire le diagramme de prédominance d'un acide α -aminé, on représente sur un même axe, l'un en dessous de l'autre, les domaines de prédominance de l'acide et de la base d'une espèce présentant le groupe carboxyle et d'une espèce présentant le groupe amino. Puis, sur chaque intervalle $[0 ; \text{p}K_{a_1}]$, $[\text{p}K_{a_1} ; \text{p}K_{a_2}]$ et $[\text{p}K_{a_2} ; \text{p}K_e]$, on représente l'acide α -aminé avec ses groupes carboxyle et amino sous leur forme prédominante.

Le diagramme de prédominance d'un acide α -aminé présentant deux groupes caractéristiques ayant des propriétés acido-basiques $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^-$ ($\text{p}K_{a_1}$) et $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ ($\text{p}K_{a_2}$) est :



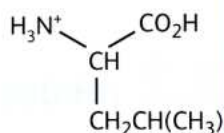
Ce diagramme montre que la formule générique d'un acide α -aminé, présentée **figure 11**, n'est en fait jamais prédominante en solution aqueuse, quel que soit le pH de la solution. Cette forme générique est cependant souvent écrite car elle respecte les écritures habituelles des groupes caractéristiques carboxyle et amino. En réalité, la forme électriquement neutre fait apparaître des charges électriques opposées sur les deux groupes caractéristiques.

APPLICATION

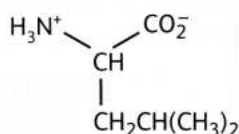
La leucine est l'acide α -aminé dont la chaîne latérale est le groupe $-\text{R}_{aa} = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Les $\text{p}K_a$ de cette espèce sont $\text{p}K_{a_1} = 2,4$ et $\text{p}K_{a_2} = 9,6$.

Écrire la formule semi-développée de l'espèce majoritairement présente en solution aqueuse dans les deux cas suivants : ① $\text{pH} = 1,0$; ② $\text{pH} = 7,0$.

Réponse. Dans le cas ①, le pH est inférieur aux deux $\text{p}K_a$ de l'acide α -aminé. Par conséquent, ses deux groupes caractéristiques sont sous leur forme acide. La formule semi-développée de l'espèce majoritaire est donc celle représentée ci-contre.



Dans le cas ②, le pH de la solution est supérieur au $\text{p}K_{a_1}$, caractéristique du groupe carboxyle. L'espèce présentera donc la forme basique de ce groupe. D'autre part, le pH est inférieur au $\text{p}K_{a_2}$, caractéristique du groupe amino. L'espèce présentera donc la forme acide de ce groupe. La formule semi-développée de l'espèce majoritaire est donc celle représentée ci-contre.



À quoi ça sert ?

L'électrophorèse



L'électrophorèse est une technique qui permet la séparation des acides α -aminés. Elle exploite leur différence de charge électrique en fonction du pH (**exercice 30 page 361**). Elle permet également de séparer des protéines ou des fragments d'ADN.

Chimie & nature



La leucine fait partie des acides α -aminés essentiels, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être synthétisée par l'organisme. Elle doit être apportée par des aliments qui en sont riches, comme par exemple le thon ou le saumon.

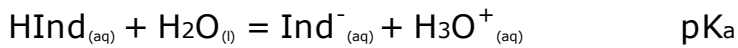
4. Application aux indicateurs colorés

■ Définition :

Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique dont les formes acide et basique, notées respectivement IndH et Ind⁻ présentent des couleurs différentes en solution aqueuse

■ Réaction avec l'eau :

Comme pour tous les couples acide/base, l'équilibre des deux formes conjuguées en solution aqueuse peut-être modélisé par l'équation :



Selon la valeur du pH par rapport au pK_a, c'est l'une ou l'autre des formes de l'indicateur coloré, donc une couleur qui va prédominer.

On admet que : si pH < pK_A-1 l'indicateur prend sa teinte acide

si pH > pK_A+1 l'indicateur prend sa teinte basique

Lorsque pH = pK_A, on obtient une couleur qui est un mélange des deux couleurs de HInd et Ind⁻ : on appelle cette couleur la teinte sensible.

On appelle zone de virage la zone de pH autour du pK_A où on observe la teinte sensible.



■ Intérêt d'un indicateur coloré :

Un indicateur sert à **suivre l'évolution d'un titrage acido-basique**. On connaît, grâce à sa couleur (teinte sensible), le moment où l'on passe au niveau de son pK_a. On obtient alors environ le **pH de l'équivalence pH = pK_a**.

5. Diagramme de distribution

On peut associer à ce couple acide base un diagramme de distribution qui représente le pourcentage de chaque espèce en fonction du pH de la solution.

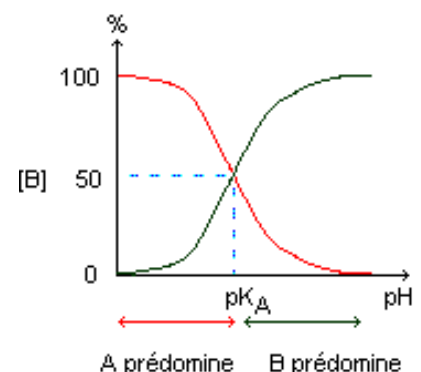
Considérons une solution aqueuse contenant l'acide et la base du couple HA/A⁻

La fraction d'acide en solution est donnée par la relation :

$$\frac{[\text{AH}]_f}{[\text{AH}]_f + [\text{A}^-]_f}$$

La fraction d'acide en solution est donnée par la relation :

$$\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f + [\text{A}^-]_f}$$



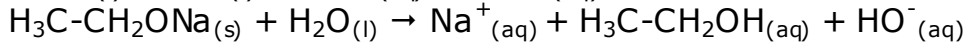
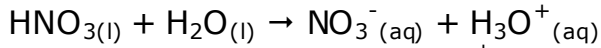
VI. Réactions acido-basiques

1. Réaction entre un acide fort et une base forte.

• Mise en évidence expérimental

On considère une solution préparée en mélangeant 0,1 mol d'acide nitrique et 0,1 mol d'éthanolate de sodium dans l'eau.

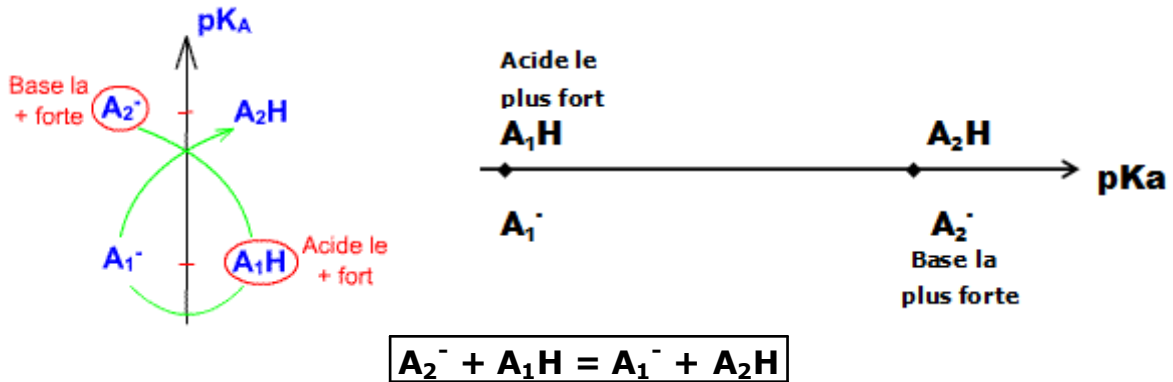
L'acide nitrique étant un acide fort et l'éthanolate de sodium une base forte, il se produit les réactions quasi totales suivantes :



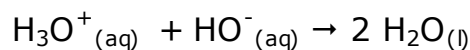
$\text{NO}_3^-_{(aq)}$, $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, $\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{OH}_{(aq)}$ et $\text{HO}^-_{(aq)}$ coexistent donc en solution.

Lorsque plusieurs espèces acido-basiques coexistent en solution, la réaction prépondérante se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présente en solution.

La règle du « gamma » permet de déterminer l'équation de la réaction :

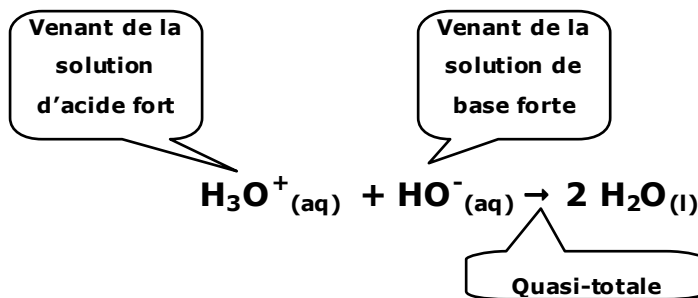


L'acide le plus fort présent étant $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et la base la plus forte étant $\text{HO}^-_{(aq)}$, la réaction prépondérante qui se produit est alors :



• Conclusion

Lorsqu'un acide fort et une base forte sont introduits dans l'eau, il se produit une réaction quasi-totale d'équation :



2. Caractère exothermique de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique : elle libère de l'énergie. La température du milieu réactionnel augmente d'autant plus que la quantité de matière du réactif limitant est grande

L'énergie dégagée dépend peu de l'acide et de la base mis en jeu, puisque la réaction qui se produit est la même dans tous les cas. Des mesures précises de calorimétrie permettent de déterminer que l'énergie libérée pour une mole de réactif limitant est de 57 kJ

3. Sécurité

Les acides et bases forts provoquent des brûlures, d'autant plus graves qu'ils sont concentrés et que le temps de contact est long. En général, dès que leur concentration dépasse $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, leur manipulation implique de porter, en plus d'une **blouse en coton**, des **gants** et des **lunettes de protection**.

Par ailleurs, pour effectuer le mélange d'un acide fort et d'une base forte, il est important :

- de **ne pas tenir à la main le récipient** dans lequel le mélange est effectué, car il peut devenir très chaud ;
- de s'assurer que le matériau du récipient résiste aux **variations brutales de température** (verre borosilicaté par exemple) ;
- d'effectuer le mélange **lentement**, en **agitant** continuellement.

La réaction d'un acide fort sur l'eau est également **exothermique** : si l'on verse un peu d'eau dans un grand volume d'acide, l'énergie libérée peut entraîner une vaporisation locale de la solution, et donc des projections d'acide (**Fig. 5**).



Fig. 5 Il ne faut jamais verser l'eau dans l'acide.

Pour préparer une solution aqueuse d'acide ou de base forte, on verse l'acide dans l'eau et jamais le contraire

VII. Contrôle de la valeur du pH ?

1. Solutions tampons

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution

Une solution qui ne remplit qu'une seule de ces deux conditions est appelée solution pseudo-tampon

Exemple

Soit A une solution aqueuse d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et C, une solution de chlorure de sodium.

Les valeurs obtenues après ajout d'une faible quantité d'acide ou dilution modérée montrent que seule la solution A est une solution tampon (**Fig. 6**).

	pH_0	pH_1	pH_2
A	4,8	4,7	4,8
B	13,0	12,9	12,0
C	6,5	2	6,5

Fig. 6 Valeurs de pH initiale (pH_0) ; après ajout d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (pH_1) ; après dilution modérée (pH_2) pour les solutions A, B et C.

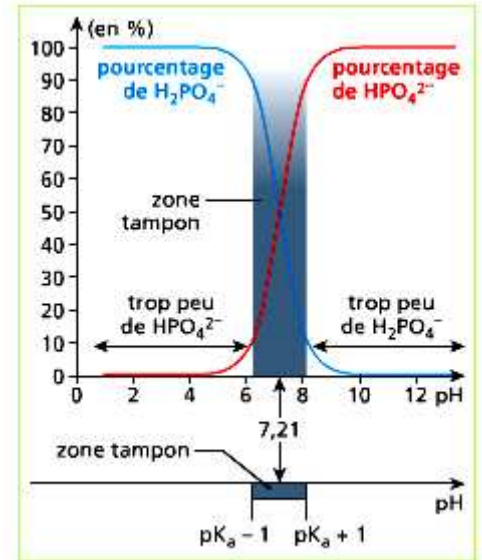
ide faible et de sa base conjuguée. Le pH de cette solution tampon est alors proche du pK_a du couple

En effet, si un mélange contient la même quantité d'acide et de base conjugués, la relation $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ devient $pH = pK_a$

Exemple :

Une solution équimolaire d'acide éthanoïque et d'ion éthanoate est une solution tampon de pH égal au pK_a du couple, soit 4,8

En chimie les solutions tampon ont de nombreuses application autre, leur utilisation pour l'étalonnage d'un pH-mètre.



2. Importance du contrôle du pH dans les milieux biologiques

Les processus biochimiques des organismes vivants sont extrêmement sensibles aux variations de pH : l'activité enzymatique dépend du pH et les cellules peuvent subir des dommages irréversibles lorsqu'il sort de certaines limites.

Le pH des milieux biologiques comme le sang est régulé par un ensemble de solution tampons qui minimisent la variation de pH