

ACIDES - BASES

<p>Le pH : définition, mesure.</p> <p>Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acide-base ; constante d'acidité Ka. Échelle des pKa dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α-aminés).</p> <p>Réactions quasi-totales en faveur des produits : - acide fort, base forte dans l'eau ; - mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau.</p> <p>Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.</p> <p>Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.</p>	<p><i>Mesurer le pH d'une solution aqueuse.</i></p> <p>Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted. Utiliser les symbolismes \rightarrow, \leftarrow et \rightleftharpoons dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées.</p> <p>Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pKa du couple.</p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.</i></p> <p>Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.</p> <p><i>Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.</i></p> <p>Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.</p>
---	---

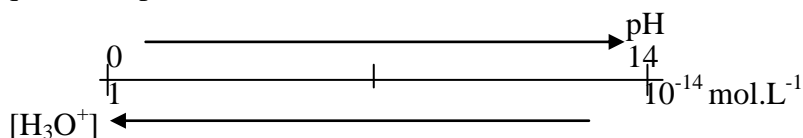
I- Le pH d'une solution aqueuse

1. Le pH (potentiel Hydrogène) : En 1909, le chimiste danois, Sørensen, définit cette grandeur permettant de quantifier l'acidité ou la basicité d'une solution.

Définition : Le pH d'une solution aqueuse diluée est tel que :
 (pour les concentrations trop fortes, importantes interactions entre ions \rightleftharpoons la formule n'est plus vraie)

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> \uparrow sans unité </div> <div style="text-align: center;"> \nwarrow concentration des ions oxonium (mol.L⁻¹) </div> </div>

Remarque : Le pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ varient en sens inverse : à 25°C,



2. Mesure de pH :

- * Détermination rapide et approchée avec le papier pH utilisant les propriétés des indicateurs colorés.
- * Détermination plus précise avec un pH-mètre (le pH se mesure à 0,05 unité près ; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ doit s'exprimer avec 2 chiffres significatifs)

II- Les transformations acido-basiques

1. Notions d'acide et de base au sens de Brønsted (chimiste danois 1879-1947) :

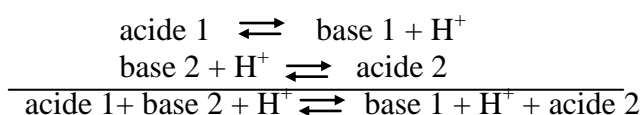
- * Un acide AH est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ : $\text{AH} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$
- * Une base B est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ : $\text{B} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{BH}^+$

2. Couples acide/base :

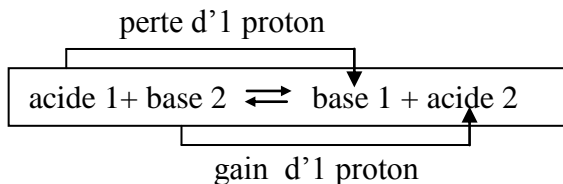
- * $\text{AH} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{A}^-$ est une base: on dit que A^- est la base conjuguée de l'acide AH; ces 2 espèces forment le couple acide/base noté HA/A⁻ auquel est associée la demi équation acido-basique $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ (\rightleftharpoons : la réaction peut se faire dans les 2 sens)
- * $\text{B} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ est un acide: on dit que BH^+ est l'acide conjugué de la base B; ces 2 espèces forment le couple acide/base noté BH⁺/B auquel est associée la demi équation acido-basique $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

3. Réaction acido-basique:

Une réaction chimique mettant en jeu le transfert d'1 proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est appelée réaction acido-basique.



le proton n'existant pas en solution ne doit pas être présent dans l'équation de la réaction.



III- Les solutions aqueuses

1. Les couples de l'eau:

* L'ion responsable du caractère acide d'une solution aqueuse est l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ 1 molécule d'eau capte 1 proton \rightleftharpoons l'eau est la base conjuguée de l'ion oxonium \rightleftharpoons couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$

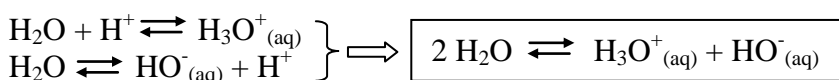
* L'ion responsable du caractère basique d'une solution aqueuse est l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ 1 molécule d'eau cède 1 proton \rightleftharpoons l'eau est l'acide conjuguée de l'ion hydroxyde \rightleftharpoons couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

La molécule d'eau, qui se comporte soit comme un acide soit comme une base est un ampholyte ou espèce amphotère.

2. Autoprotolyse de l'eau :

La réaction acido-basique entre les ions oxonium et les ions hydroxyde, appelée autoprotolyse de l'eau (transfert de proton (protolyse) entre 2 molécules d'eau), est telle que :



3. Produit ionique de l'eau :

A la réaction d'autoprotolyse de l'eau est associée une constante, sans dimension, notée K_e telle que

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

K_e est appelée produit ionique de l'eau

Remarques :

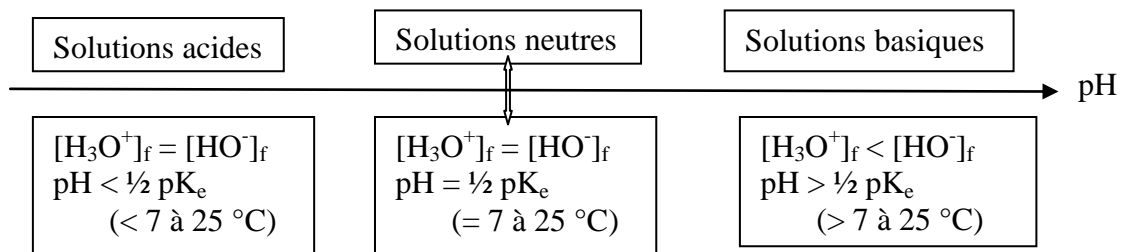
* Par commodité, on utilise le $\text{p}K_e$ tel que $\text{p}K_e = -\log K_e$ ou $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

* $\text{p}K_e = -\log K_e = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f) = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f - \log [\text{HO}^-]_f = \text{pH} - \log [\text{HO}^-]_f$

* K_e dépend de la température (quand la température augmente, K_e augmente)
à 25 °C, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \rightleftharpoons \text{p}K_e = 14,0$

4. Classification des solutions aqueuses :

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Donc, dans toute solution aqueuse, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f$, quelle que soit les substances dissoutes.



$$(pH = -\log [H_3O^+]_f = -\log \sqrt{K_e} = -\frac{1}{2} \log K_e \iff pH = \frac{1}{2} pK_e)$$

IV- Force des acides et des bases

1. TP07

2. Force des acides :

2.1. Acides forts :

Un acide AH est fort si sa réaction avec l'eau est totale : $AH + H_2O \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

Exemple : acide chlorhydrique, acide nitrique, ...

Si la concentration en soluté apporté est C, alors $[H_3O^+]_f = C \iff$ le pH d'une solution diluée d'acide fort est tel que $pH = -\log C$

2.2. Acides faibles :

Un acide $AH_{(aq)}$ est faible si sa réaction avec l'eau est limitée : $AH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

Exemple : les acides carboxyliques

3. Force des bases :

3.1. Bases fortes :

Une base B est forte si sa réaction avec l'eau est totale : $B + H_2O \longrightarrow BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

Exemple : soude, ion éthanolate $C_2H_5O^-$, ...

Si la concentration en soluté apporté est C, alors $[HO^-]_f = C \iff [H_3O^+]_f = K_e / C \iff$ le pH d'une solution diluée de base forte est tel que $pH = pK_e + \log C$

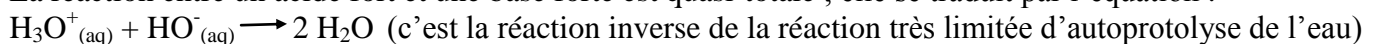
3.2. Bases faibles :

Une base $B_{(aq)}$ est faible si sa réaction avec l'eau est limitée : $B_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

Exemple : toute base conjuguée d'un acide faible, amine, ...

4. Réaction entre un acide fort et une base forte :

La réaction entre un acide fort et une base forte est quasi-totale ; elle se traduit par l'équation :



Expérience : * on mesure les températures d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1M) et d'une solution de soude (0,1M) : $\theta_1 =$
 * on mélange la soude avec l'acide ; on mesure la température du mélange $\theta_2 =$
 * on refait la même manipulation avec une solution d'acide chlorhydrique (0,01M) et une solution de soude (0,01M) : $\theta'_1 =$ et $\theta'_2 =$

On constate que $\theta_2 > \theta_1$ et $\theta'_2 > \theta'_1$ et $\theta_2 > \theta'_2$

Conclusion : La réaction entre un acide fort et une base forte libère de l'énergie car on observe une élévation de température : la réaction est dite exothermique.

L'énergie libérée est d'autant plus grande que les concentrations sont importantes.

Remarque : règle de sécurité : il ne faut jamais verser l'eau dans l'acide (l'énergie libérée peut provoquer des projections d'acide)

V- Couples acide faible/base faible

1. Constante d'acidité K_A :

Un acide réagit avec l'eau selon l'équation : $AH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+$

La constante associée à l'équation de cette réaction, notée K_A , telle que $K_A = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ est appelée constante d'acidité du couple AH / A^- .

Remarques : * La constante d'acidité dépend de la nature du couple et de la température.
* Pour une réaction chimique donnée et à température donnée, la constante d'acidité est indépendante des conditions initiales.

2. Echelle des pK_A dans l'eau :

Le pK_A du couple AH / A^- est tel que $pK_A = -\log K_A$

Le pK_A caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à l'accepter (valeurs p. 334)

Remarques : * A concentration en soluté apporté égale, un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité de son couple est grande ou que son pK_A est petit.

* A concentration en soluté apporté égale, une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité de son couple est petite ou que son pK_A est grand.

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = pH - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

3. Constantes d'acidité des couples de l'eau :

* couple $H_3O^+_{(aq)} / H_2O$: $H_3O^+_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + H_2O \implies K_A = \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = 1,0 \implies pK_A = 0$

* couple $H_2O / HO^-_{(aq)}$: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \implies K_A = [H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f = K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$
 $\implies pK_A = pK_e = 14,0$ (à 25°C)

Remarque : Le pK_A du couple AH / A^- est compris entre les valeurs 0 et pK_e .

4. Domaines de prédominance:

4.1. Définition : Une espèce A est dite prédominante devant une espèce B dès que $[A] > [B]$

Soit le couple acide / base : AH / A^- : $pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

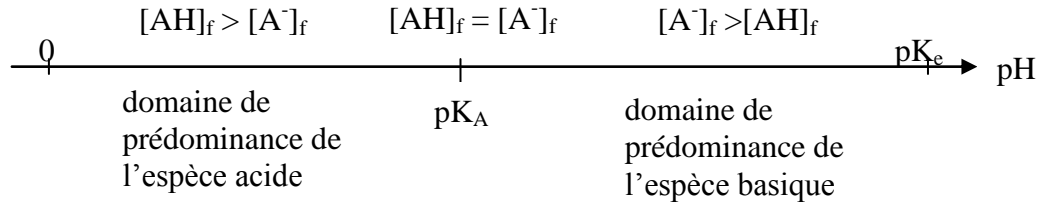
$$= pH - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \implies pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

* Si $\text{pH} = \text{pK}_A$, $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 0 \implies \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 1 \implies [\text{AH}]_f = [\text{A}^-]_f$

Les concentrations molaires de l'acide et de sa base conjuguée sont égales.

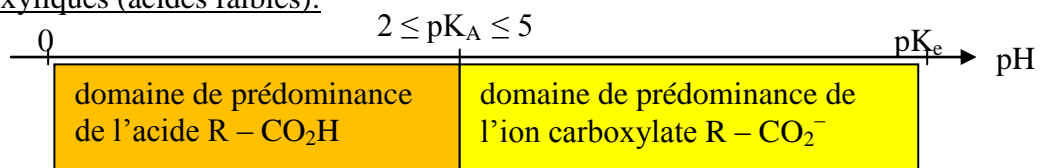
* Si $\text{pH} < \text{pK}_A$, $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 0 \implies \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 1 \implies [\text{AH}]_f > [\text{A}^-]_f \implies$ l'espèce acide du couple prédomine.

* Si $\text{pH} > \text{pK}_A$, $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 0 \implies \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 1 \implies [\text{A}^-]_f > [\text{AH}]_f \implies$ l'espèce basique du couple prédomine.

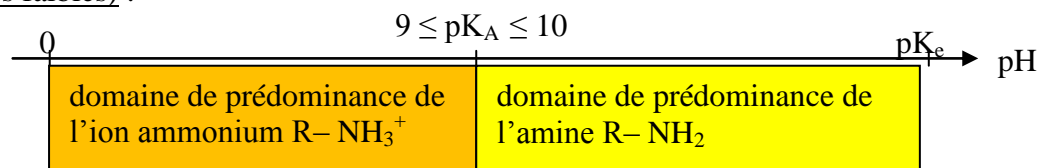


4.2. Applications :

4.2.1. Les acides carboxyliques (acides faibles):



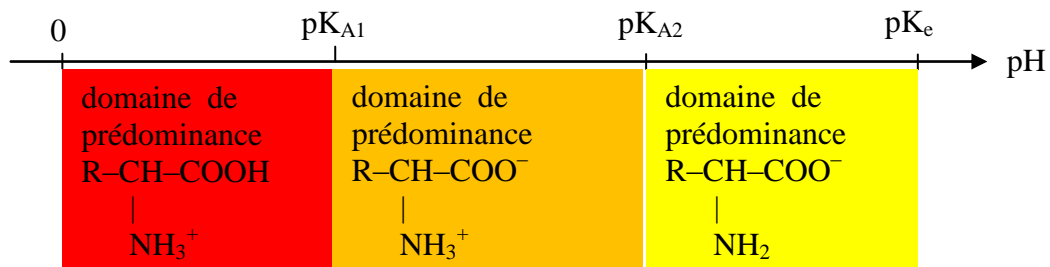
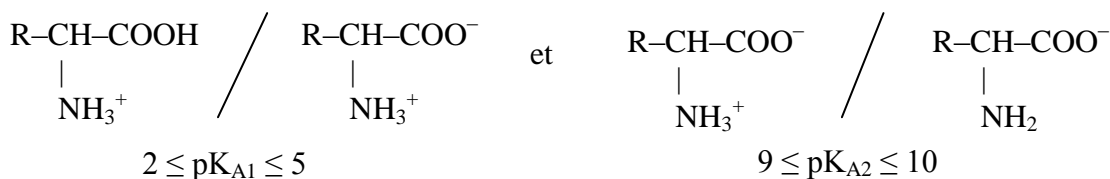
4.2.2. Les amines (bases faibles) :



4.2.1. Les acides α - aminés :

Les acides α - aminés sont des molécules qui comportent un groupe carboxyle et un groupe amine sur un même atome de carbone, $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ le groupe carboxyle donnant une propriété acide, le groupe amine celle d'une base.

En solution aqueuse, les acides α - aminés se présentent sous 3 formes constituant 2 couples acide/base



VI- pH et milieu biologique