

Chap VI: Equilibres acido-basiques - Transfert de protons

Objectifs :

Définir un couple acide/base

Exprimer une constante d'acidité K_A/pK_A

Savoir calculer le pH d'une solution acide ou basique

Equilibres Acido-basiques

- Aspect important des équilibres chimiques dans le milieu biologique
 - Structure des enzymes
 - Glycolyse
 - Pluies acides...

 - Principes généraux des équilibres chimiques s'appliquent aux transferts de protons

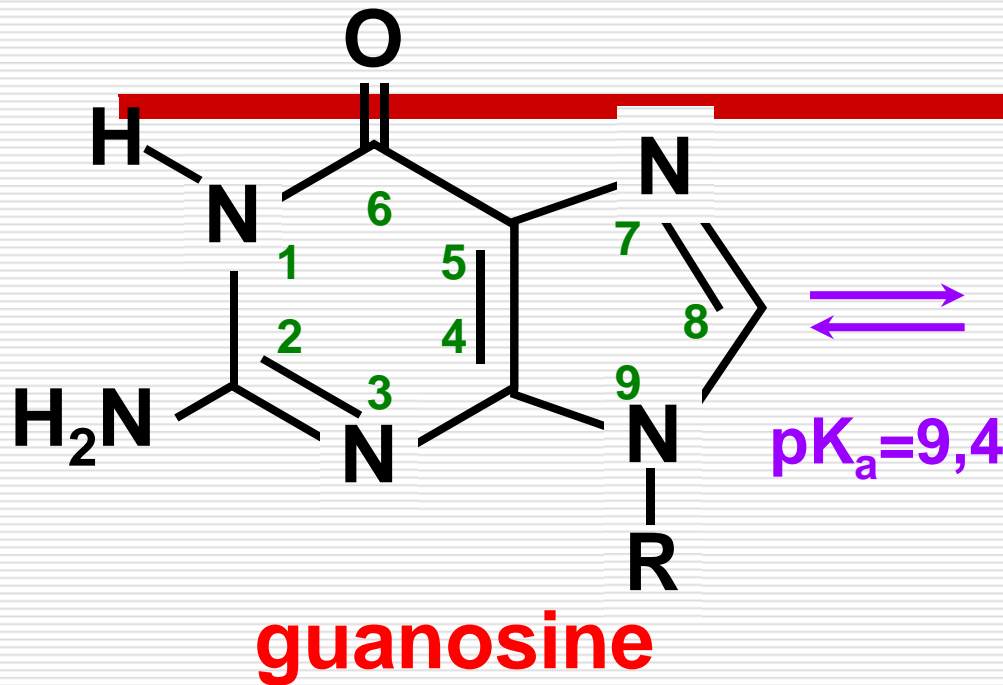
 - L'ion hydrogène H^+ n'existe pas, il est sous forme solvaté H_3O^+
-

La théorie de Brønsted-Lowry

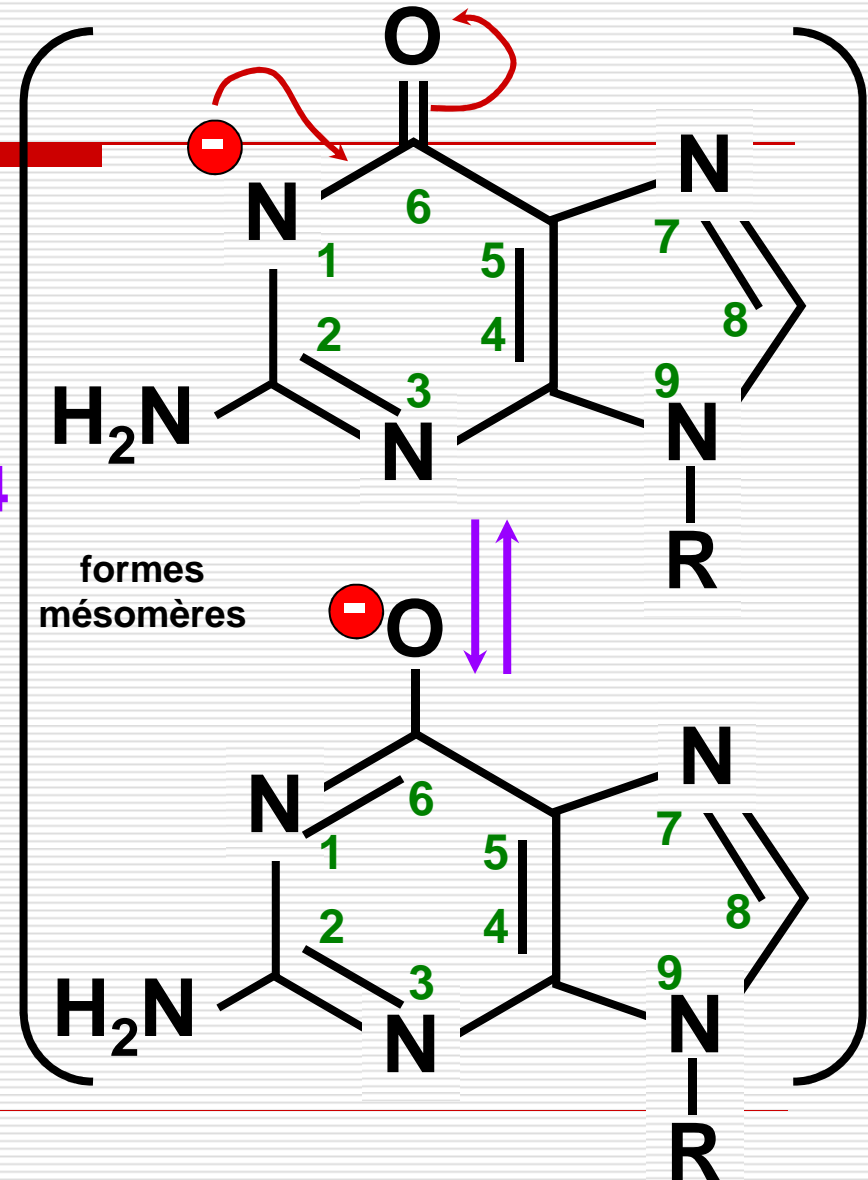
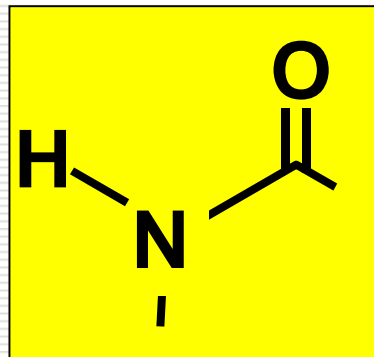
- Il est important de connaître les espèces qui fournissent des protons, celles qui les acceptent et la façon d'exprimer la concentration en ions hydrogène dans la solution
 - Selon cette théorie un acide est un donneur de proton et une base un accepteur de proton
 - Le proton est extrêmement mobile et les acides et bases dans l'eau sont toujours en équilibre avec leurs homologues protonés et déprotonés et les ions hydronium H_3O^+
-

ACIDES NUCLEIQUES

Déprotonation

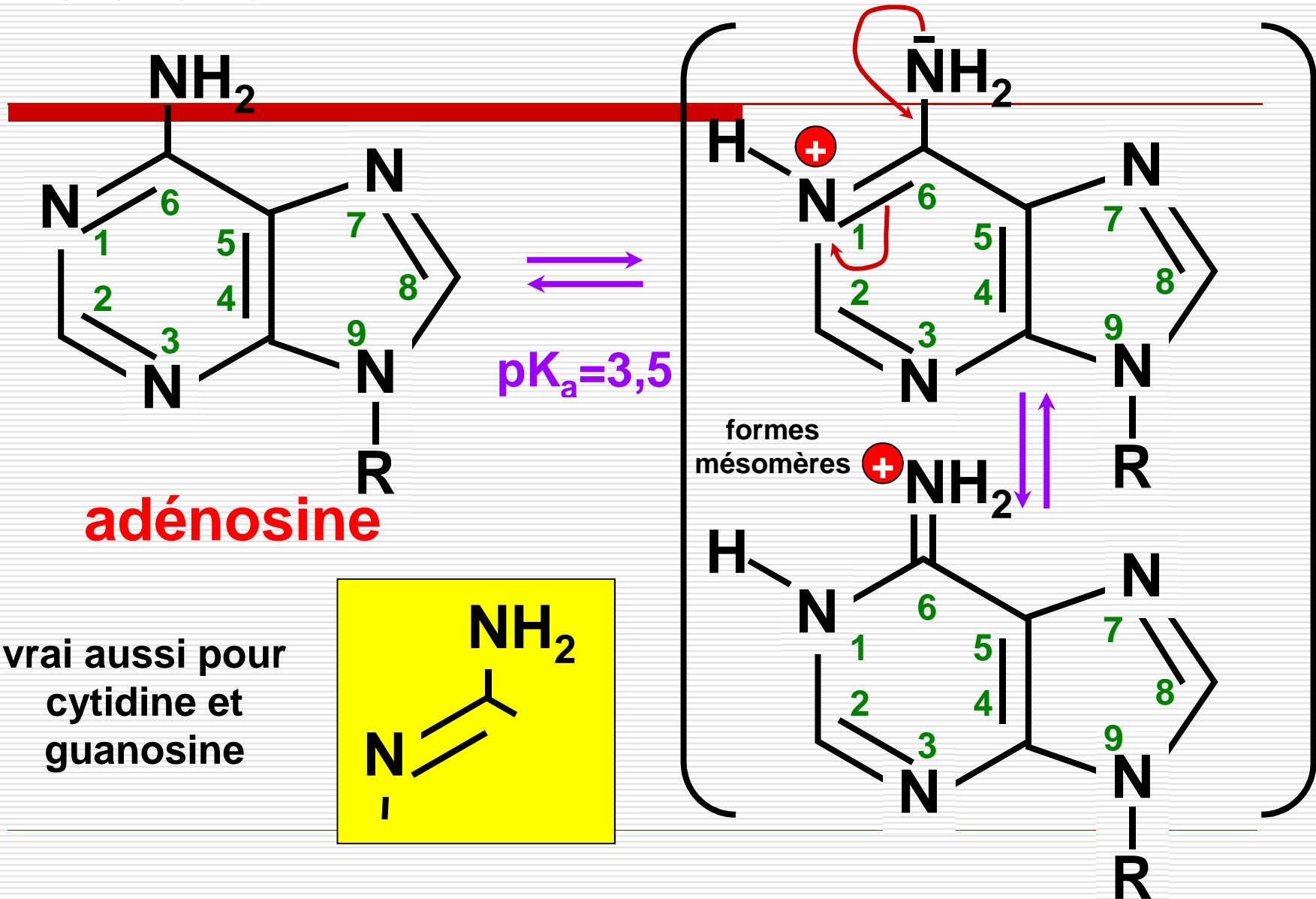


vrai aussi pour
uracile et thymine

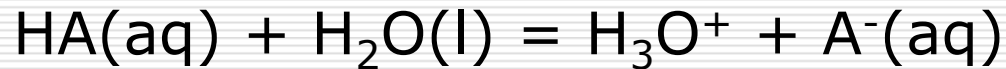


ACIDES NUCLEIQUES

Protonation



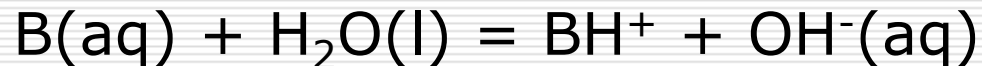
Notion de couple acide/base



(2 couples
acide/base)

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_A$$

Une base telle que NH_3 établit l'équilibre:

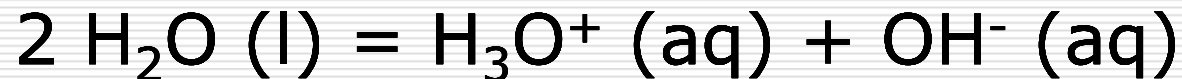


$$K = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_B$$

Notion de couple acide/base : AH/A^- et BH^+/B

L'autoprotolyse de l'eau

- L'autoprotolyse de l'eau : l'eau est une espèce ***amphotère***, elle réagit sur elle-même selon la réaction :



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

Définition pK_A et pK_B

□ La fonction $p = -\log$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

Avec $pK_A = -\log K_A$

$$K_B = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

Avec $pK_B = -\log K_B$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$K_A K_B = K_e = 10^{-14}$$

$$pK_A + pK_B = pK_e = 14$$

Concentration en ions hydronium

- Concentration en ions hydronium

$$pH = -\log(a_{H_3O^+})$$

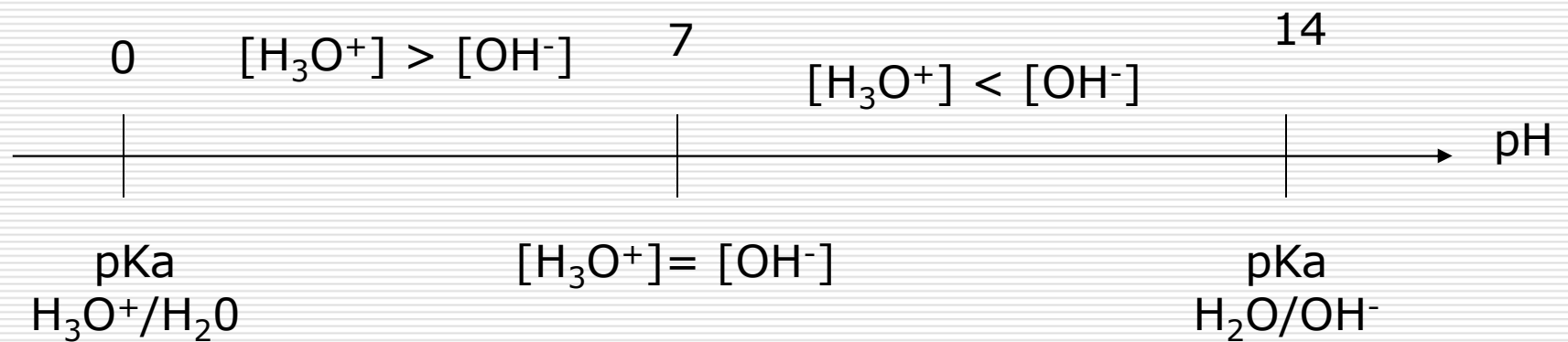
- Lors des calculs l'activité est remplacée par la concentration, valable dans des solutions diluées
 - La variation d'une unité de pH équivaut à un facteur dix sur la concentration
-

Echelle de pH

- Echelle de pH : dans une solution aqueuse neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ alors $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = 7$
 - Une solution est dite acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$: le $\text{pH} < 7$
 - Une solution est dite basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$: le $\text{pH} > 7$
 - Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14
-

Diagramme de prédominance

- Introduction au diagramme de prédominance



Relation entre pH et pK_A

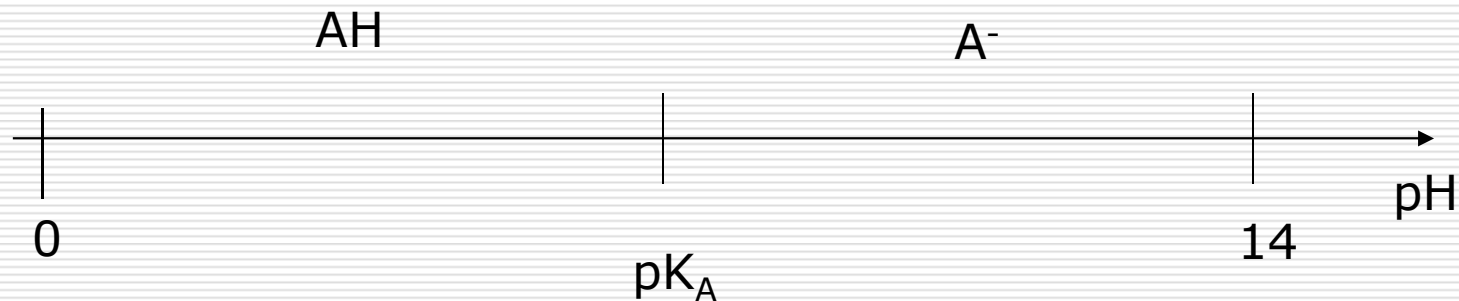
$$K_A = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH} \cdot a_{H_2O}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

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

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

Diagramme de prédominance

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



Pour avoir une nette prédominance : marge d'une unité de pH de part et d'autre du pK_A

pK_A et Enthalpie libre standard

□ $pK_A = -\log K_A$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

□ Sachant que $\log x = \ln x / \ln 10$

□ $pK_A = \Delta_r G^\circ / RT \ln 10$

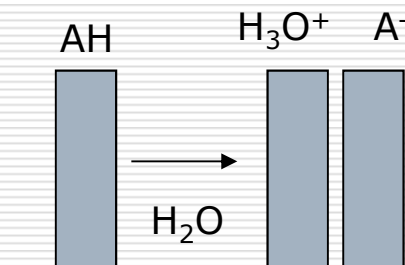
exemple

□ La concentration molaire en ions OH^- d'une solution est de $0,010 \text{ mmol.L}^{-1}$. Quel est le pH de cette solution?

□ Réponse : 9,00

Force des acides et des bases en solution dans l'eau

- Un acide est d'autant plus fort que son K_A est grand (libère des H^+)
- Acide fort / faible, base forte / faible:
un acide est fort si sa réaction d'ionisation peut être considérée comme totale. Une base est dite forte si sa réaction de capture de proton peut être considérée comme totale



Acide fort

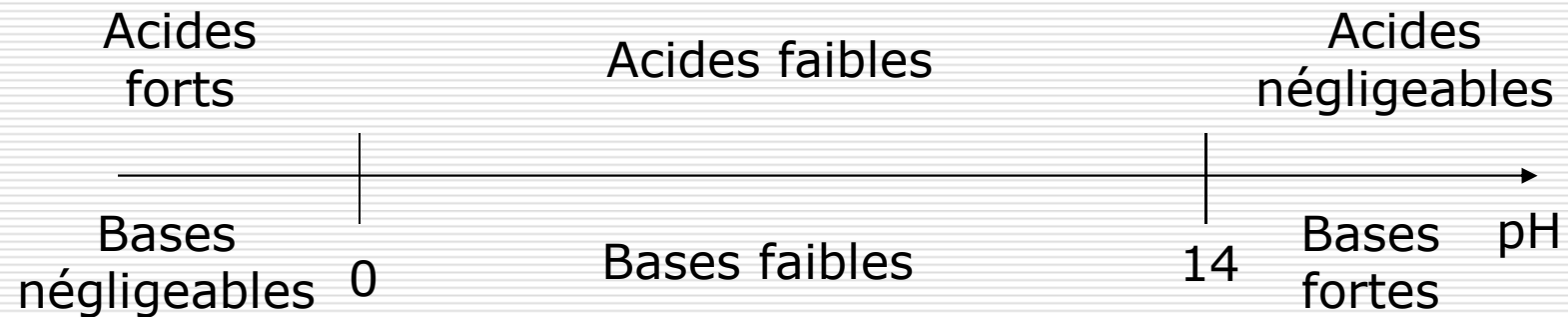
Acide faible...

Base forte (B, BH⁺, OH⁻),

Base faible

Force des acides et des bases en solution dans l'eau

Echelle de pKa :



= nivellement des acides et des bases

Calcul de pH

- Acide fort
- Base forte
- Acide faible
- Base faible

Conservation de la matière
Constantes d'équilibres
Electroneutralité

Acide fort

- Les acides forts sont **totale**ment dissociés, se déprotonent totalement
- Il n'y a pas d'équilibre chimique, les acides forts n'ont donc pas de constante d'acidité K_A .
- $$\begin{array}{ccccccc} & \text{AH} & + \text{H}_2\text{O} & \rightarrow & \text{H}_3\text{O}^+ & + & \text{A}^- \\ \text{Ei} & & & & & & \\ \text{Ef} & \text{c} & & & \text{c} & & \text{c} \end{array}$$
- AH se dissocie totalement en A-, on peut donc négliger [AH] devant [A-] dans l'équation de conservation de la matière
- $C = \cancel{[\text{AH}]} + [\text{A}^-]$ donne $c = [\text{A}^-]$

Ex : HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄

Acide fort

□ Si $c > 10^{-6} \text{ mol/L}$

■ **On peut négliger** les OH^- apportés par **l'autoprotolyse de l'eau**

■ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c$

$$\text{pH} = -\log c$$

□ Si $c < 10^{-6} \text{ mol/L}$ (acide fort dilué)

■ **On ne peut plus négliger l'autoprotolyse de l'eau**

■ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

■ $h = K_e / h + c$ $h^2 = K_e + ch$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$

On doit résoudre l'équation du second degré

Base forte

- Les base fortes réagissent **totalemment, se protonent totalemment**
- Il n'y a pas d'équilibre chimique, la réaction de dissolution d'une base forte dans l'eau n'a donc pas de constante d'acidité K_B



Ei c

Ef c c

- B réagit totalement (se protone totalement) pour donner BH^+ , on peut donc négliger $[B]$ devant $[BH^+]$ dans l'équation de conservation de la matière
- $C = \cancel{[B]} + [BH^+]$ donne $c = [BH^+]$

Ex : NaOH, KOH, NaClO (eau de javel)
hydroxydes métalliques $M(OH)_n$

Base forte

□ Si $c > 10^{-6} \text{ mol/L}$

■ **On peut négliger** les H_3O^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau

■ ~~$[\text{H}_3\text{O}^+]$~~ + $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ donne $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = c$

■ $K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = c$

$$\text{pH} = 14 + \log c$$

□ Si $c < 10^{-6} \text{ mol/L}$ (base fort diluée)

■ **On ne peut plus négliger l'autoprotolyse de l'eau**

■ $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ ($h = [\text{H}_3\text{O}^+]$)

■ $h^2 + ch - K_e = 0$

On doit résoudre l'équation du second degré

Acide faible / Base faible

□ L'autoprotolyse de l'eau est souvent négligée (si l'acide est assez concentré $> 10^{-6}$ M)

□ Acide faible



□ Base Faible



Acide faible ... $pK_A > 2$

- Si l'acide est suffisamment faible donc peu dissocié
- $[A^-]$ est donc négligeable devant $[AH]$
- $C = [AH] + [A^-]$ donne **$c = [AH]$**



Ei
Ef

C

$C - x \approx C$

peu dissocié

x

x

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

On utilise l'expression de K_A pour calculer le pH

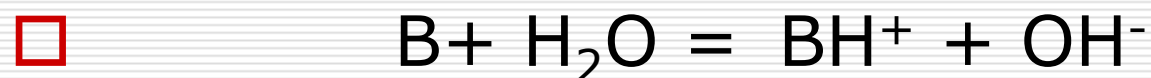
$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{h * h}{c}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C_0)$$

$$[H_3O^+] = h$$

Base faible

□ Si la base est suffisamment faible, se protone difficilement



■ Ei c

■ Ef $C-X \approx C$ X X
peu protonée

Conservation de la matière $c = [B] + [BH^+]$ donne **$c = [B]$**

Électroneutralité $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ donne **$[BH^+] = [OH^-]$**

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{c \cdot h}{[OH^-]} = \frac{c \cdot h \cdot h}{K_e}$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_A + \log c)$$

Sels dissous

- La mise en solution d'un sel se traduit par une **dissociation totale** en ions. Il n'y a pas d'équilibre (donc pas de constante d'équilibre)

 - **Les ions dissous peuvent se comporter comme des acides ou des bases**
 - Le pH de la solution est supérieur à 7 si le sel fournit des ions basiques et inférieur à 7 si ces ions sont acides

 - **Les ions acides** : en solution tous les cations susceptibles de libérer un proton, abaissant le pH de la solution (ex : NH_4Cl)

 - **Les ions basiques** : en solution tous les anions capable de capter un proton, bases conjuguées d'acides faibles, se comportent comme des bases, élevant le pH de la solution (ex : CaCO_3 , CH_3COONa)

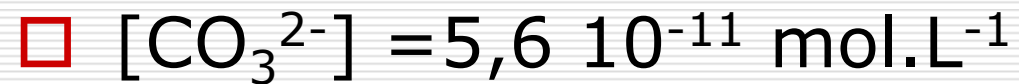
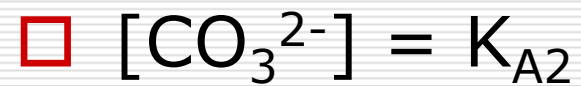
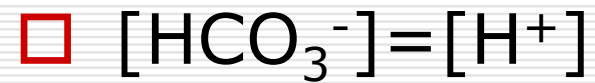
 - **Les ions neutres** (alcalins, alcalino-terreux)
 - Ex: K^+ , Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,
 - ClO_4^- , NO_3^-
-

Polyacides ou acides polyprotiques

- Beaucoup de molécules biologiques (acides nucléiques) contiennent plusieurs sites donneurs de proton. Besoin de connaître comportement
 - Acide polyprotique : peut donner plusieurs protons : H_2SO_4 , H_3PO_4
 - Il faut considérer une série de réactions de perte d'un proton. Avec plusieurs K_A (de plus en plus faible car il devient difficile d'arracher les protons avec la charge, sauf sur grosses molécules (enzymes))
 - ex: écrire les K_A pour $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ et $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$
 - H_3PO_4 : $\text{p}K_A$ 2,12 ; 7,21; 12,67
-

exemple

- Calcul de la concentration en ion carbonate dans l'eau par CO_2 dissous
 - Méthode : on commence avec l'équilibre qui implique les ions qui nous intéressent (A^{2-} / HA^-) avec K_{A2}
 - $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 - puis le second équilibre (HA^- / H_2A) avec K_{A1}
 - $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$
(déterminer la réaction prépondérante)
 - $K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ et $K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
-



Ampholytes

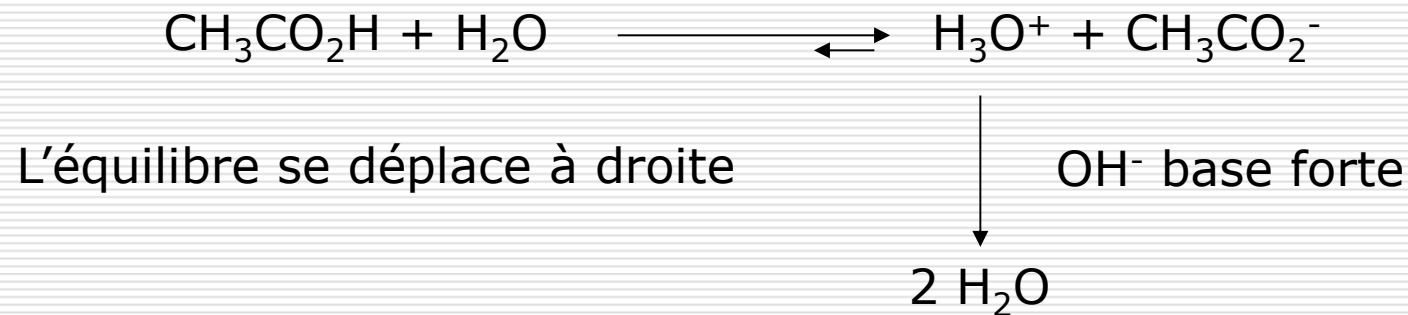
- Un ampholyte (ou amphotère) est un composé chimique pouvant jouer le rôle d'un acide ou d'une base
 - L'eau est un ampholyte (2 couples)
 - Ex réaction H_2O avec NH_3 ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 - Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (6.37 et 10.25)
 - Réaction $2 \text{HCO}_3^- = \dots$
-

Effet tampon

- Utilité : exemple pH sanguin doit être fixé autour de 7,4 (7,35-7,45) pour assurer survie. maintenu dans cette gamme par un système faisant intervenir carbonates, phosphates, ou protéines plasmatiques
 - Définition : une solution tampon est une solution capable d'absorber une certaine quantité d'acide ou de base sans entraîner une forte variation de pH
-

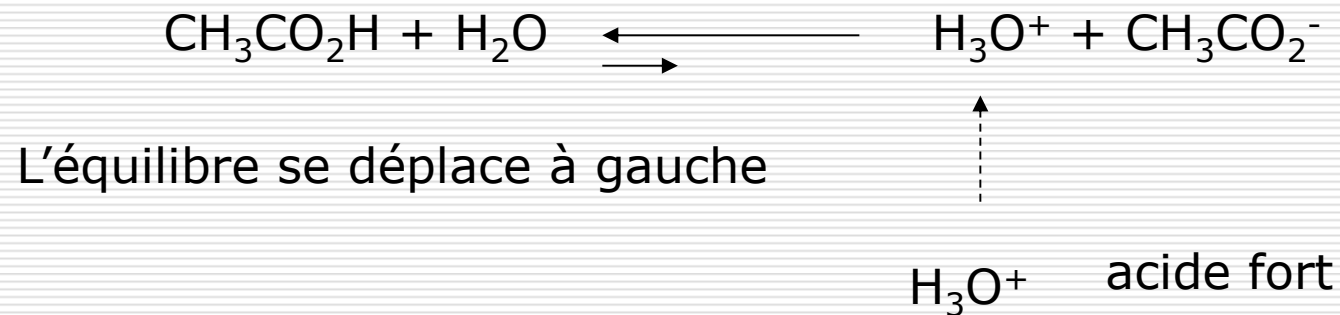
Cas d'une solution tampon d'acide faible

- Si une base forte est ajoutée dans la solution tampon, les ions OH^- libérés sont captés par l'acide de la solution tampon pour former sa base conjuguée => faible augmentation du pH



Cas d'une solution tampon d'acide faible

- Si un acide fort est ajouté dans un tampon, les ions H_3O^+ sont captés par la base de la solution tampon pour former son acide conjugué => faible diminution du pH

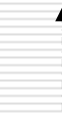


Cas d'une solution tampon de base faible

□ Solution tampon de base faible



Equilibre déplacé vers la gauche

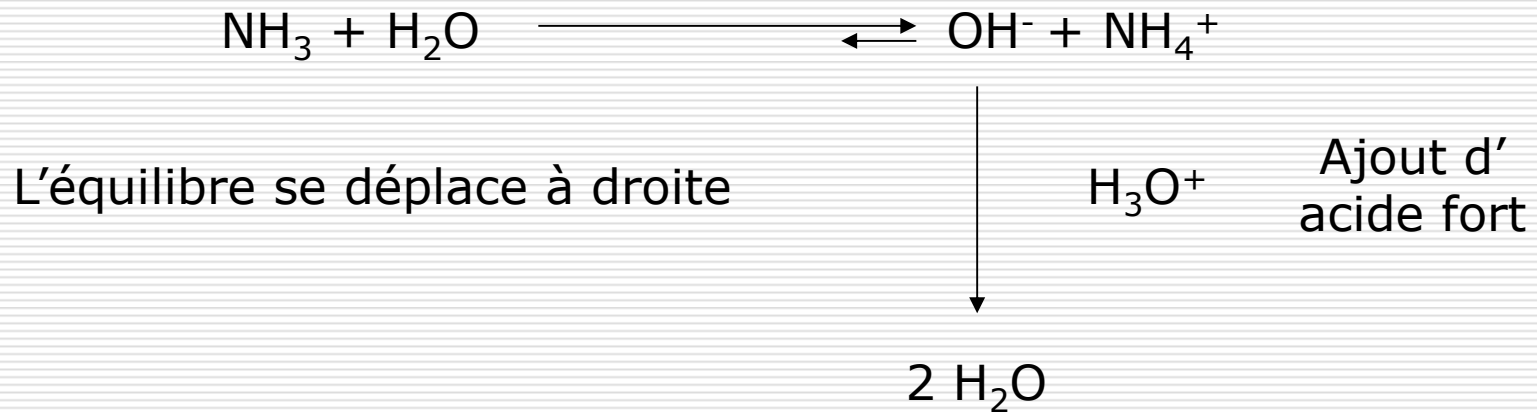


Si ajout de base forte

Faible hausse de pH

Cas d'une solution tampon de base faible

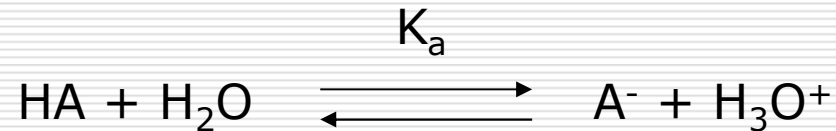
□ Solution tampon de base faible



Faible diminution du pH

Relation d'Henderson-Hasselbach

- Pour une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée :



Si $\text{p}K_a > 2$ (acide suffisamment faible) et si $0,1 < [\text{A}^-]/[\text{AH}] < 10$

$$\begin{aligned} [\text{AH}] &\approx [\text{AH}]_0 \\ [\text{A}^-] &\approx [\text{A}^-]_0 \end{aligned}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{A}^-]_0 / [\text{AH}]_0$$

Efficacité d'une solution tampon

- Soit 1L de solution tampon 1M en acide acétique CH_3COOH et 0,3 M en acétate de sodium CH_3COONa
 - $\text{pKa } \text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = 4.76$

 - Après ajout de 100ml de HCl 1 M va réagir avec la base de la solution tampon :
 - $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$
 - Ecrire l'avancement de la réaction sachant et calculer la composition finale en moles

 - $\text{pH} = 4,76 + \log(0,18/1) = 4,02$

 - Après ajout de 100ml de NaOH 1M (va réagir avec l'acide de la solution tampon :
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - Ecrire l'avancement de la réaction sachant et calculer la composition finale en moles
 - $\text{pH} = 4,76 + \log(0,36/0,82) = 4,4$
-

Efficacité d'une solution tampon

- Si on ajoute HCl ou NaOH dans l'eau pure à la place de la solution tampon..
 - 100ml HCL 1M :
 - $\text{H}_3\text{O}^+ = 1/1,1 = 0,091 \text{ M}$ et $\text{pH} = 1,04$

 - 100 ml NaOH 1M :
 - $\text{OH}^- = 1/1,1 = 0,091 \text{ M}$ et $\text{pOH} = 1,04$
 $\text{pH} = 12,96$
-

Préparation d'une solution tampon de pH donné

- ❑ Pour un tampon acide, il faut choisir un acide dont le pKa ne diffère pas plus d'une unité par rapport à la valeur de pH désirée
 - ❑ La capacité tampon peut être ajustée par une concentration plus ou moins grande en acide et sa base conjuguée
 - ❑ Plus le pouvoir tampon est élevé, plus(acide/base absorbé)
 - ❑ Lorsque la plus grande partie de l'acide faible a été transformée...(tampon inefficace)
 - ❑ Le pouvoir tampon est élevé lorsque la quantité de base > 10% acide et si quantité d'acide...
 - ❑ La dilution influe sur le pouvoir tampon
-