

1. LE PH, LES ACIDES ET LES BASES ?

1.1. Définition du pH d'une solution aqueuse :

Le pH d'une solution aqueuse donnée par la relation $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ désigne la concentration en ions oxonium H_3O^+ en mol.L^{-1} . « log » désigne le logarithme décimal.

À 25 °C, le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14. Plus une solution contient d'ions H_3O^+ , plus son pH est faible et plus elle est acide.

La concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$, (en mol.L^{-1}) est liée au pH par la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Caractéristiques :

Le pH d'une solution aqueuse peut être déterminé en utilisant du papier pH, ou de manière plus précise avec un pH-mètre étalonné avec des solutions tampon de pH connu.

À 25°C, le pH d'une solution aqueuse est tel quel $0 \leq \text{pH} \leq 14$

- Lorsque le pH < 7,0 la solution est acide
- Lorsque pH = 7,0 la solution est neutre : cas de l'eau pure.
- Lorsque pH > 7,0 la solution est basique

1.2. Acides, bases et couples : la théorie de Brönsted :

- Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ lors d'une transformation chimique.
- Une espèce basique selon Brönsted est une espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+ .

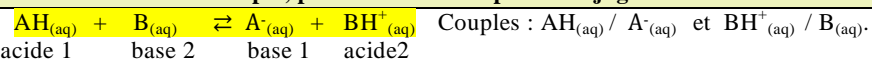
Un couple acide / base du type AH / A^- est constitué de deux espèces AH et A^- dites conjuguées qui se transforment l'une en l'autre par échange d'un proton H^+ . La demi-équation reliant l'acide et la base est une demi-équation acido-basique : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$.

• Cas important : les couples de l'eau :

Comme acide dans le couple : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ } L'eau est une espèce amphotère (ou
Comme base dans le couple : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ } l'eau est un ampholyte).

2. Caractéristiques de la réaction acido-basique.

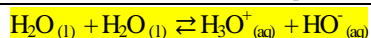
Une réaction acido-basique est un transfert de proton(s) entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple, pour former les espèces conjuguées.



Ex : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ Couple s $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

2.1. Produit ionique de l'eau :

• Dans toutes les solutions aqueuses se déroule donc la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



• On définit le produit ionique de l'eau par : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq.}} = 10^{-14}$ à 25 °C.

Les concentrations s'expriment en mol.L^{-1} , K_e n'a pas d'unité.

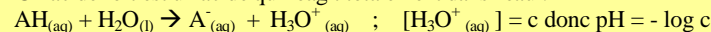
• On pose : $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C.

• Cette expression permet donc de calculer la concentration en ions HO^- de n'importe quelle solution aqueuse à 25 °C connaissant $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}$: $[\text{HO}^-]_{\text{éq.}} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}}$

2.2. Acides et bases fortes et faibles :

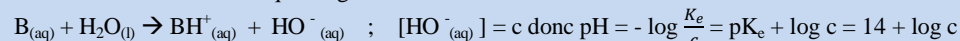
On note C la concentration en soluté apportée en mol.L^{-1} .

Un acide fort est un acide qui réagit totalement dans l'eau :



Un acide faible est un acide qui ne réagit que partiellement avec l'eau. Il existe encore sous sa forme $\text{AH}_{(\text{aq})}$ dans l'eau : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; Pour un acide faible : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} < c$

Une base forte est une base qui réagit totalement dans l'eau :



Une base faible est une base qui ne réagit que partiellement avec l'eau. Elle existe encore sous sa forme basique $\text{B}_{(\text{aq})}$ dans l'eau : $\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$; Pour une base faible : $[\text{HO}^-]_{(\text{aq})} < c$

2.3. Effets thermiques

Les réactions entre un acide fort et une base forte (ou acide et bases fortes dans l'eau) sont totale et elles sont très exothermiques (elles libèrent de l'énergie). Il faut en avoir conscience pour éviter de se brûler lors des manipulations.

Les acides et bases concentrés se manipulent avec une blouse, les lunettes de sécurité et des gants.

3. ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET PH DU VIVANT

3.1. Réaction d'un acide avec l'eau :

3.1.1. Constante d'acidité d'un couple acide / base et pKa associé

• Réaction d'un acide placé dans l'eau : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Cette réaction est limitée et traduit un équilibre chimique. On lui associe une constante appelée la constante d'acidité K_A , définie par : $K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq.}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}}{[\text{AH}]_{\text{éq.}}}$ où les concentrations à l'équilibre (finales) sont exprimées en mol.L^{-1} . K_A n'a pas d'unité.

• On définit le pKa tel que $\text{p}K_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$

• Pour tout couple acide / base, on peut écrire :

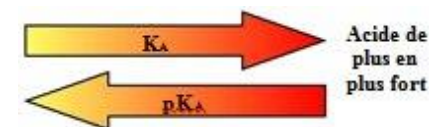
$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq.}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}}{[\text{AH}]_{\text{éq.}}} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}} - \log [\text{A}^-]_{\text{éq.}} \text{ soit } \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq.}}}{[\text{AH}]_{\text{éq.}}}$

Propriétés :

• Plus le K_A du couple est grand (pKa petit) plus l'acide est fort et donc se dissocie dans l'eau

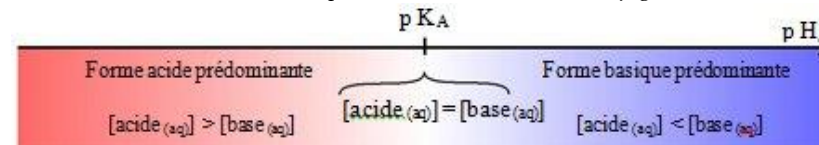
• A la même concentration, l'acide le plus fort est celui dont la solution a le pH le plus faible.

• Plus un acide est fort plus sa base conjuguée est faible.



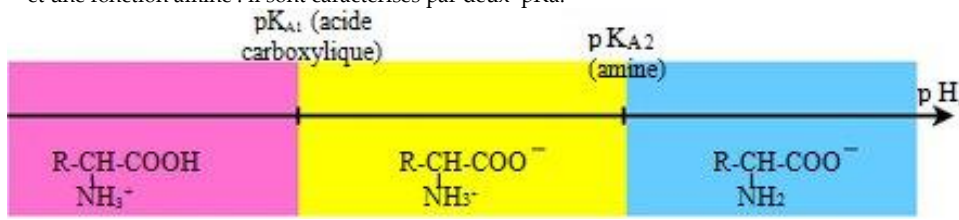
3.1.2. Domaine de prédominance :

Le domaine de prédominance de la forme acide ou basique d'un couple est l'intervalle de pH pour lequel cette entité est en concentration supérieure à celle de sa forme conjuguée



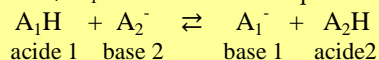
3.1.3. pH et milieu biologique :

- Les acides aminés sont des molécules organiques qui comportent une fonction acide carboxylique et une fonction amine : ils sont caractérisés par deux pKa.

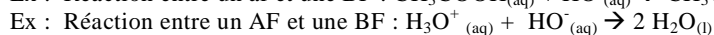
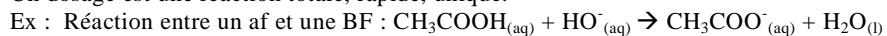


3.2. Réaction acido-basique :

Lors d'une *réaction acido-basique*, il y a transfert d'un ion H^+ de la forme acide d'un couple A_1H / A_1^- à la forme basique d'un autre couple A_2H / A_2^- :



Elle est souvent appliquée aux **dosages acido-basiques**. Dans ce cas, la réaction est totale :
Un dosage est une réaction totale, rapide, unique.



On peut suivre la réaction acido-basique par conductimétrie ou par pH-métrie. (voir ch.18).

3.3. Les solutions tampon :

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie que très peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par légère dilution

On obtient une solution tampon en ayant en solution un acide faible et sa base conjuguée en concentrations proches. Le pH d'une telle solution est voisin du pKa du couple.

Les solutions tampon ont une importance capitale dans les milieux biologiques. Par exemple les activités de certaines enzymes dépendent sensiblement du pH du milieu. Le pH du sang par exemple est régulé par un ensemble de solutions tampon.

LA CONDUCTIMETRIE

La conductivité σ (en $S.m^{-1}$) d'une solution contenant des ions X_i s'écrit :

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i] \quad \text{avec } \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en } S.m^2.mol^{-1}$$

$[X_i]$ la concentration molaire de l'ion X_i en $mol.m^{-3}$.

Elle se mesure avec un conductimètre préalablement étalonné.

- Ex :** Déterminer la conductivité de la solution de chlorure de sodium de concentration $c = 2,00.10^{-3} mol.L^{-1}$ qui contient les ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ et sodium $Na^+_{(aq)}$.



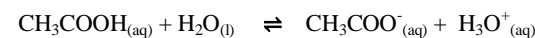
$$\sigma = \lambda_{(Na^+)} [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{(Cl^-)} [Cl^-_{(aq)}] \quad \text{or } [Na^+_{(aq)}] = [Cl^-_{(aq)}] = c$$

On en déduit $\sigma = c \cdot (\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(Cl^-)})$

Données dans les tables : $\lambda_{(Na^+)} = 5,0.10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$; $\lambda_{(Cl^-)} = 7,6.10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

Donc $\sigma = 2,00 (5,0 + 7,6).10^{-3} = \underline{2,5.10^{-3} S.m^{-1}}$

- Expression de la constante d'acidité du couple CH_3COOH / CH_3COO^- en utilisant les grandeurs conductimétriques :**



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} \quad \text{or } [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

et $[CH_3COOH]_{\text{éq}} = c - [H_3O^+]_{\text{éq}}$

Soit $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{c - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$ or $\sigma = \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-]_{\text{éq}} + \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+]_{\text{éq}}$

$$\sigma = [H_3O^+]_{\text{éq}} (\lambda_{(CH_3COO^-)} + \lambda_{(H_3O^+)})$$

On remplace $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ par $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{(\lambda_{(CH_3COO^-)} + \lambda_{(H_3O^+)})}$

Unité : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ en $mol.m^{-3}$; σ en $S.m^{-1}$; λ en $S.m^2.mol^{-1}$