

UE1 - Chimie Générale : Etats d'équilibre acido-basique

MONOACIDE ET MONOBASE : JN.Brønsted :

- Un **acide** est une espèce pouvant **libérer** un proton H^+
- Une **base** est une espèce pouvant **capter** un proton provenant d'une autre espèce



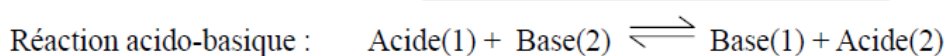
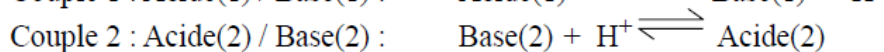
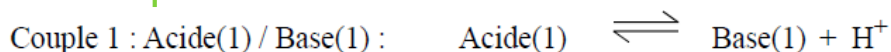
Acide et base sont dits **conjugués** : **couple acido-basique**

POLYACIDE ET POLYBASE :

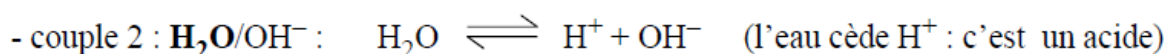
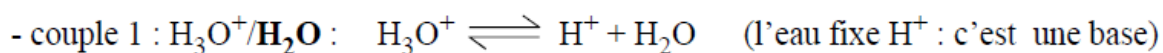
- Un **poly acide** est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons
- Une **poly base** est une espèce pouvant capter 2 ou plusieurs protons

AMPHOLYTE : un composé capable de se comporter **soit** comme un **acide**, **soit** comme une **base**
Les **solutions** correspondantes sont dites **amphotères**.

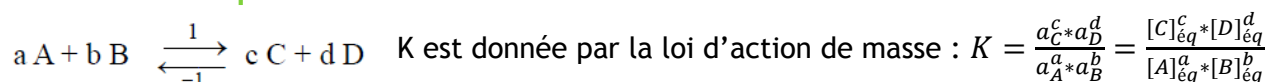
Réaction acido-basique



L'eau est un **ampholyte** : (réaction d'autoprotolyse)



Constante d'équilibre



EQUILIBRE DE DISSOCIATION DE L'EAU : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

A 25°C, $K_e = 10^{-14} \Rightarrow pK_e = 14$ $a_{H_2O} = 1$

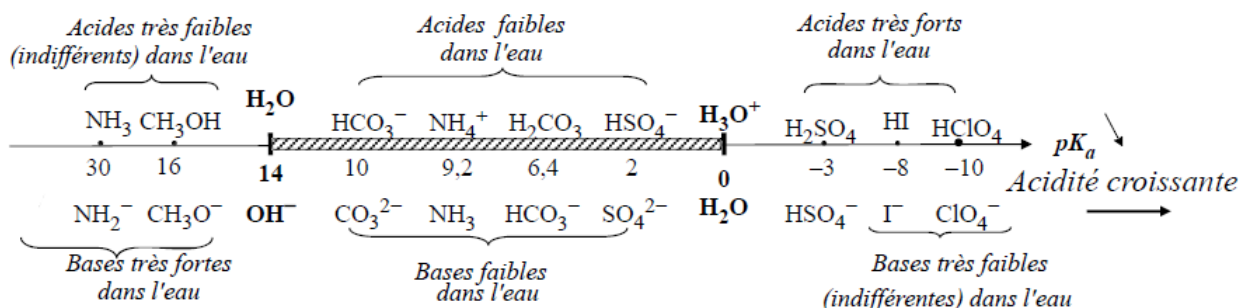
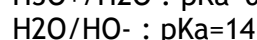
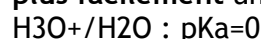
Constante d'acidité : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$ on pose $pK_a = -\log K_a$

Force des acides et des bases



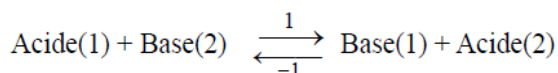
Un acide est d'autant **plus fort** qu'il cède facilement un **proton**

Une **base** est d'autant **plus forte** qu'elle capte **plus facilement** un proton.



SENS D'EVOLUTION SPONTANEE DES REACTIONS ACIDO-BASIQUES :

$$K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$



- Si $K > 1$ ($K_{a1} > K_{a2}$ ou $pK_{a2} > pK_{a1}$) : l'équilibre se fait dans le sens 1 : la réaction se fait entre la **base la plus forte** (+ grand pK_a) et l'**acide le plus fort** (+ faible pK_a)
- Si $K < 1$ ($K_{a1} < K_{a2}$ ou $pK_{a2} < pK_{a1}$) : l'équilibre se fait dans le sens -1.

Potentiel hydrogène

L'acidité d'une solution aqueuse dépend de la concentration en ions H_3O^+ , qui s'exprime en mol/L

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$\text{Relation d'Henderson : } pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

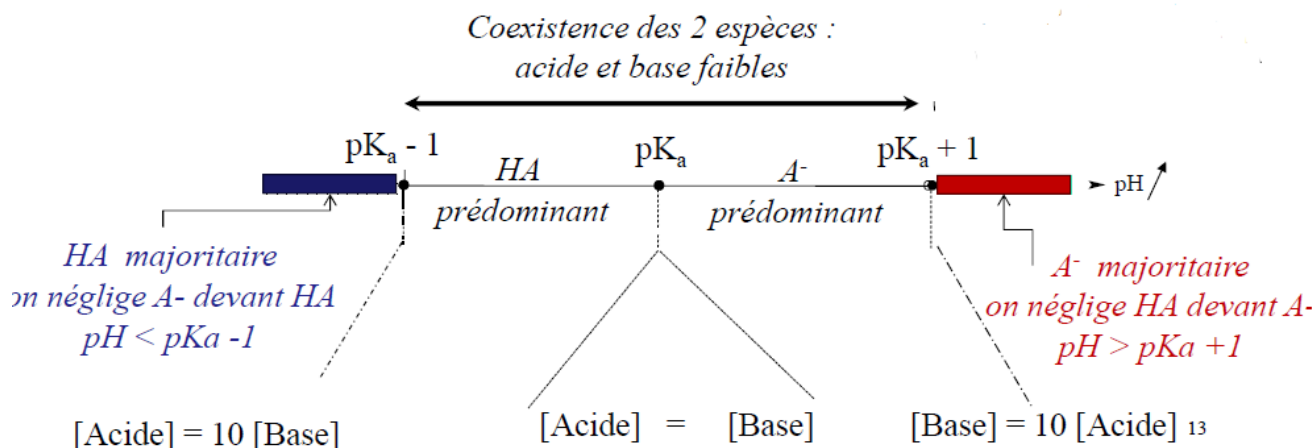
Si $pH = pK_a \Rightarrow [Acide] = [Base]$

Si $pH > pK_a \Rightarrow [Acide] < [Base]$

Si $pH < pK_a \Rightarrow [Acide] > [Base]$

Une espèce est majoritaire par rapport à une autre quand sa concentration lui est 10 fois supérieure.

DIAGRAMME DE PREDOMINANCE



Détermination du pH

Acides et Bases	Equation	Conditions de validité
Monoacide fort	$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [acide]$	$[AH] > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $pH < 6.5$
Monobase forte	$pH = pK_e + \log C_o = 14 + \log [base]$	$[BH^+] > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $pH > 6.5$
Acide faible	$pH = 1/2(pK_a - \log [acide])$	$[AH] \gg [A^-]$ ou $pH < pK_a - 1$ $\frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}$
Base faible	$pH = 1/2(14 + pK_a + \log [base])$	$[B] \gg [BH^+]$ ou $pH > pK_a + 1$ $\frac{10^{-14}}{K_a * C_o} \leq 10^{-2}$
Ampholyte	$pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$	/
Tampon	$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$	Le pH trouvé doit être compris entre $pK-1$ et $pK+1$

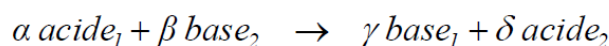
Solutions tampons

Une solution tampon minimise les variations de pH. Elle est constituée d'un acide faible et de la base conjuguée ou inversement (base faible + acide conjugué).

$pH = pK_a \Leftrightarrow$ efficacité maximale de la solution tampon

En général le pH d'une solution tampon est compris entre 4 et 10 $\Rightarrow [HO^-]$ et $[H_3O^+] < 10^{-4} \text{ mol/L}$

Dosage acido-basique



$$\frac{\text{nombre de moles initial du réactif acide}_1 (n_1)}{\text{nombre de moles initial du réactif base}_2 (n_2)} = \frac{\alpha}{\beta} = \text{rapport stoechiométrique}$$

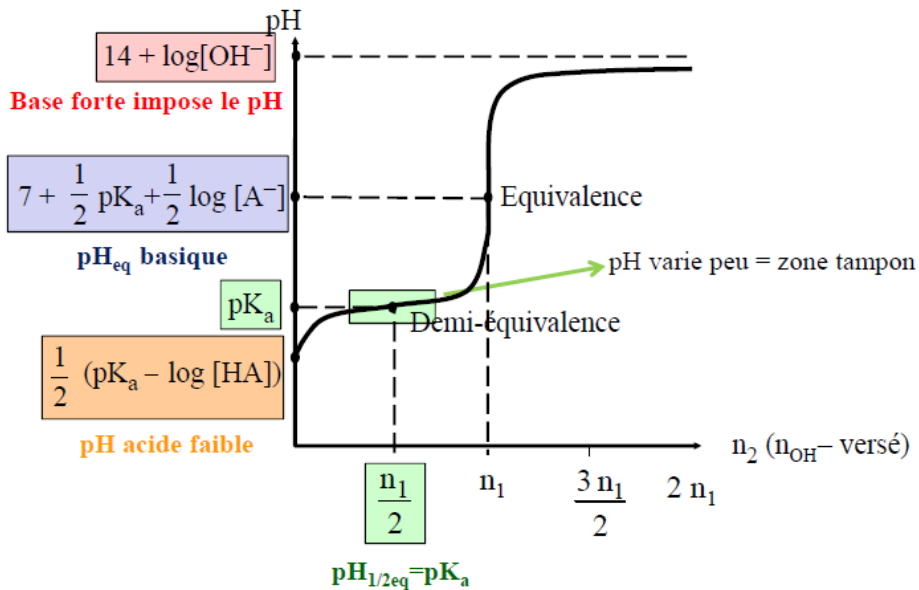
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\beta \cdot n_1 = \alpha \cdot n_2$$

$$\beta \cdot C_1 \cdot V_1 = \alpha \cdot C_2 \cdot V_2$$

Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Allure du graphe : $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^-} \text{ versé})$

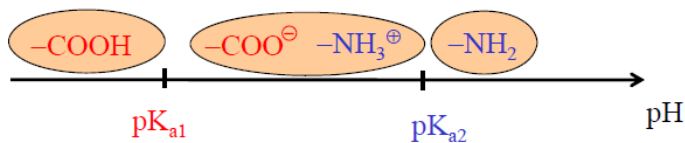


Acides aminés en solution

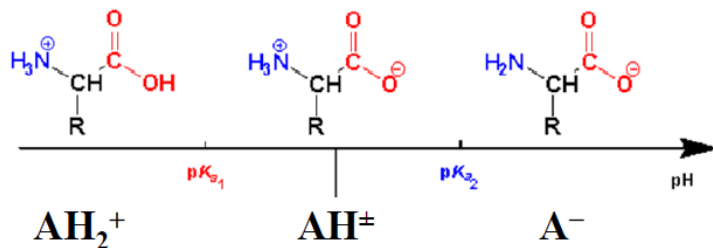
FORME ZWITTERIONIQUE

Un acide aminé porte simultanément :

- au moins une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$, qui est un acide faible ($2 < \text{pK}_{a1} < 2,5$)
- au moins une fonction amine $-\text{NH}_2$, qui est une base faible ($9 < \text{pK}_{a2} < 9,5$).

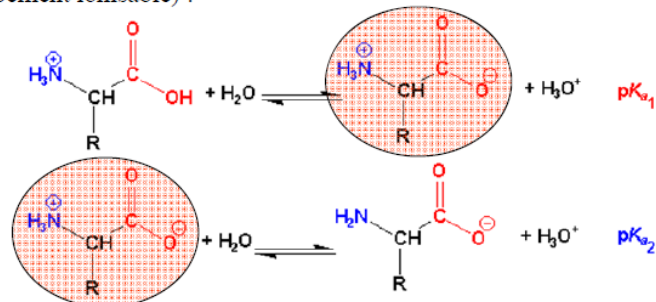


En solution comme à l'état solide, il y a généralement transfert du proton de l'acide carboxylique sur l'amine pour donner une entité neutre, appelée zwitterion (ou amphion).



pH D'UNE SOLUTION D'ACIDE AMINE

Les équilibres acido-basiques dans l'eau sont les suivants (en supposant que la chaîne latérale R ne comporte aucun groupement ionisable) :



Les acides aminés, sous forme zwitterionique ont donc un comportement amphotère, le pH de la solution est alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Ce pH est appelé **pH isoélectrique** car le zwitterion est globalement neutre. Il est noté **pH_i**