

Équilibre acide-base-pH

I- Réaction acide -base

Selon Bronsted, un acide est capable de céder un proton H^+ , et une base est capable de capter un proton H^+ : **Acide = Base + H^+**

Définitions :

- Un polyacide cède plusieurs protons (ex : H_2SO_4) Les monoacides ne cèdent qu'un H^+
 - Une polybase capte plusieurs H^+ . Exemple : CO_3^{2-} . Les monobases ne captent qu'un H^+
- Si on mélange un acide et une base, le nombre d'acide et de base va atteindre une valeur d'équilibre
Une solution acide c'est une solution liquide dans laquelle on a bcp d'ion H^+ .

La réaction acide-base : Acide 1 + base 2 = acide 2 + base 1

On a un mélange équilibré des 4 entités chimiques.

La réaction d'autoprotolyse de l'eau : L'eau est un amphotère, elle peut se comporter comme un acide ou comme une base. 2 molécules d'eaux peuvent réagir chimiquement selon la réaction d'autoprotolyse de l'eau : **$2 H_2O = H_3O^+ + OH^-$** Cette réaction à 25°C permet de déterminer la constante d'équilibre : **$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$**

II- Force d'un acide ou d'une base

1. Cas d'un Acide fort- Base forte

- Un acide fort réagit avec l'eau de manière totale : tous les ions AH sont transformés en ion A^- : **$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$** . Puisque la réaction est totale, on n'a pas d'équilibre associé à la réaction, quand l'équilibre est atteint, on a plus du tout d'acide dans la réaction
 - Les bases fortes se transforment intégralement en leur acide conjugué : **$A^- + H_2O \rightarrow AH + HO^-$** . Quand l'équilibre est atteint, il n'y a plus de base dans la réaction.
- ⇒ Dans ces K, il n'y a pas de K car la réaction est totale.
La base conjuguée d'une Acide Fort est une base faible (et l'inverse)

2. Cas d'un Acide faible – Base faible

Les acides et bases faibles réagissent avec l'eau de *manière partielle*.

Constante d'acidité : $K_a = [A^-].[H_3O^+]/[AH]$ Constante de basicité : $K_b = [AH].[HO^-]/[A^-]$ Avec $K_b = K_e/K_a$
--

K_a est un indicateur de la force d'un acide ou d'une base faible dans une solution aqueuse.

En pratique, on utilise le **$pK_a = -\log K_a$**

$$pK_a \searrow \rightarrow K_a \nearrow \rightarrow \text{acide fort}$$

La comparaison du pK_a permet de classer les acides et les bases selon leurs forces.

III- Le pH

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

- si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$: la solution est neutre
 si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$: la solution est acide
 si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$: la solution est basique

AH prédomine devant A^- lorsque $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$ donc lorsque $\text{pH} < \text{pKa}$

AH est majoritaire devant A^- lorsque $[\text{AH}] < 10[\text{A}^-]$ soit $\text{pH} < \text{pKa} - 1 \rightarrow$ on peut négliger A^-

Si $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$, il y a coexistence de l'acide et de la base conjuguée dans la solution.

IV- Calcul du pH dans des cas simples

Acide fort		$\text{pH} = -\log C_{\text{acide}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
Base forte		$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{base}}$
Acide faible	Acide peu dissocié ($K < 10^{-3}$) \rightarrow $\text{pKa} > 3$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C_a)$
	Acide moyennement dissocié ($K > 10^{-3}$) \rightarrow $\text{pKa} < 3$	$h^2 + K_a \cdot h - K_a \cdot C_a = 0$
Base faible	Base peu protonée ($K < 10^{-3}$) \rightarrow $\text{pKa} < 11$	$\text{pH} = 0.5(14 + \text{pKa} + \log C_{\text{base}})$
	Base moyennement protonée ($K > 10^{-3}$) \rightarrow $\text{pKa} > 11$	$\omega^2 + K_e \cdot \omega / K_A - K_e \cdot C_{\text{base}} / K_A = 0$
Polyacide et polybase	$\Delta \text{pKa} > 2$	Seule la 1 ^e acidité détermine le pH \rightarrow calcul d'un acide faible
	$\Delta \text{pKa} < 2$	Hors programme (HP)
Ampholyte		$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$
Mélanges d'acides	$\Delta \text{pKa} > 2$ et $C_{a1} \approx C_{a2}$	L'acide le plus fort impose son pH
	$\Delta \text{pKa} < 2$ et mélange d'acides faibles	$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2)$
Mélange de bases	$\Delta \text{pKa} > 2$ et $C_{a1} \approx C_{a2}$	La base la + forte impose son pH
	$\Delta \text{pKa} < 2$ et mélange d'acides faibles	$\text{pH} = \text{pK}_e + \frac{1}{2} \log(K_{B1} \cdot C_1 + K_{B2} \cdot C_2)$
Mélange acide faible et base faible conjugués		$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left[\frac{C_b}{C_a} \right]$
Mélange acide faible et base faible non conjugués	$K < 10^{-3} \rightarrow \Delta \text{pKa} > 3$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$
	$K > 10^{-3} \rightarrow \Delta \text{pKa} < 3$	Résolution d'une équation du second degré

V- Les titrages acido-basiques

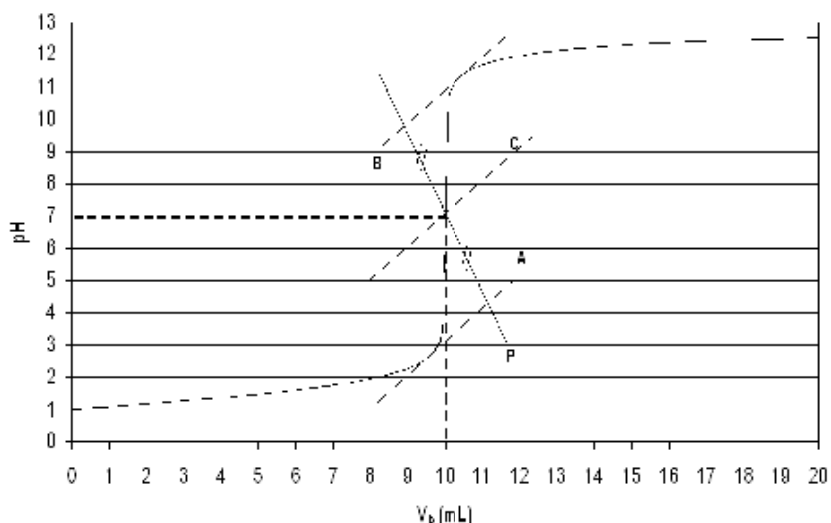
Grâce à une réaction chimique, on peut déterminer la concentration d'une solution dont on connaît seulement le volume. Pour cela, on verse une autre solution de volume et concentration connus jusqu'au point équivalent afin d'avoir autant de moles d'acide que de base.

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

1. Titration d'un acide fort par une base forte

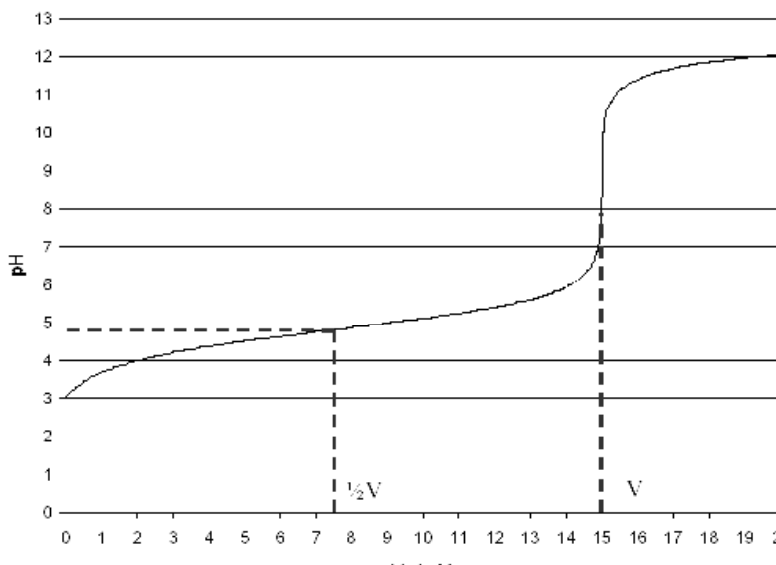
Le graphe donne le pH en fonction du volume ajouté de la solution de concentration connue. Pour déterminer le volume à l'équivalence, on utilise la méthode des tangentes (on trace une tangente avant le saut p et une après ; puis la perpendiculaire à celles-ci dont l'intersection avec la courbe donne le V_{eq}).



2. Titration d'un acide faible par une base forte

On utilise la même méthode pour déterminer le volume à l'équivalence.

A la demi-équivalence, la moitié de l'acide faible initialement présent a été titré. A la demi-équivalence, $pH = pK_a$ (!! valable que lorsque l'acide faible est peu dissocié).



3. Comparaison des courbes acide faible / acide fort

	Acide faible	Acide fort	Remarque
Saut de pH	Peu important	Très important	Différence d'autant + marquée quand le pKa est grand
Points d'inflexions	1 à ½ équivalence 1 à l'équivalence	1 à l'équivalence	Point d'inflexion = changement de concavité de la courbe.
Évolution du pH	Irrégulière : pH ↗ fortement au début puis évolue régulièrement	Régulière et peu importante avant l'équivalence	

VI- Solution tampon – Pouvoir tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition modérée d'acide ou de base ou par dilution.

On peut préparer une solution tampon en :

- mélangeant un acide faible et sa base conjuguée dans les mêmes quantités
- en rajoutant un acide fort dans une solution de base faible jusqu'à la ½ équivalence
- en rajoutant une base forte dans une solution d'acide faible jusqu'à la ½ équivalence

On peut vérifier l'efficacité du tampon en calculant la variation du pH. Plus la variation de pH est faible lors d'un ajout de base ou d'acide fort, plus l'effet tampon est important.

La notion des tampon est très importante en biologie, puisqu'un grand nombre de composés n'existent que dans une faible zone de pH (ex : le sang est tamponné à pH = 7,4 et varie très peu). On en retrouve dans l'organisme au niveau du rein et des alvéoles pulmonaires.

On distingue 2 types de tampons en biologie :

- **Tampons fermés** : ([AH] + [A⁻]) constant → ex : $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ et tampon protéique.
- **Tampons ouverts** : ([AH] + [A⁻]) inconstant → ex : $CO_2, H_2O/HCO_3^-$