

# 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



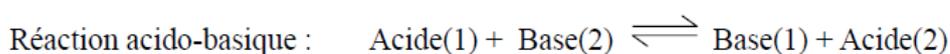
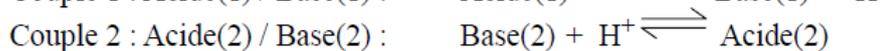
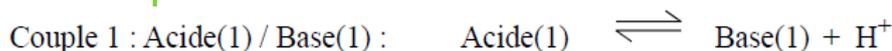
Acide et base sont dits **conjugés** : couple acido-basique

## POLYACIDE ET POLYBASE :

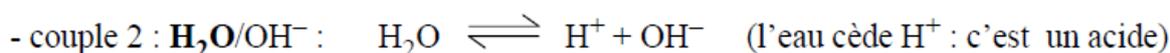
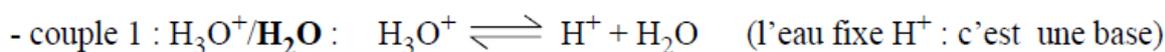
- Un **poly acide** est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons
- Une **poly base** est une espèce pouvant capter 2 ou plusieurs protons

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

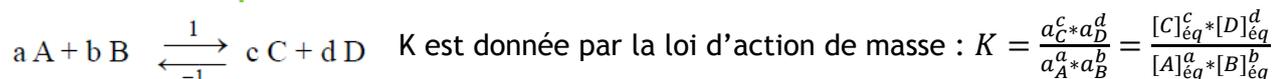
## Réaction acido-basique



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

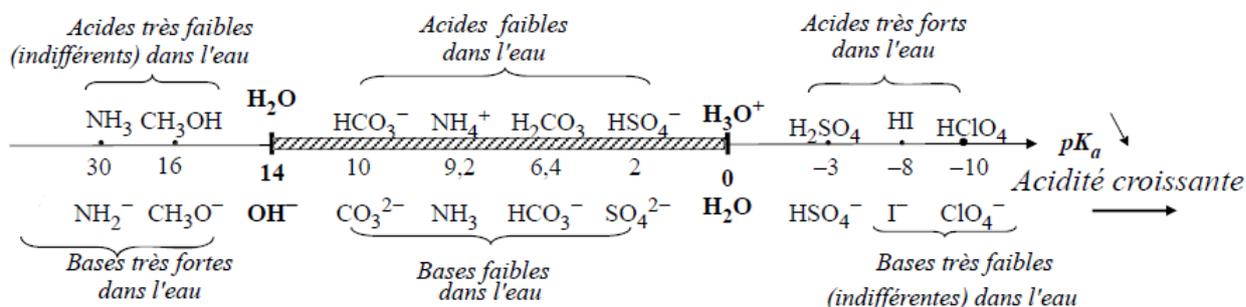
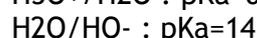
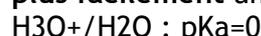
Constante d'acidité :  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$  on pose  $pK_a = -\log K_a$

## Force des acides et des bases



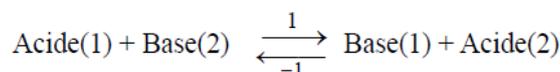
Un acide est d'autant **plus fort** qu'il cède facilement un **proton**

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



## SENS D'EVOLUTION SPONTANEE DES REACTIONS ACIDO-BASIQUES :

$K = 10^{pK_2 - pK_1}$



- Si  $K > 1$  ( $Ka_1 > Ka_2$  ou  $pKa_2 > pKa_1$ ) : l'équilibre se fait dans le sens 1 : la réaction se fait entre la base la plus forte (+ grand pKa) et l'acide le plus fort (+ faible pKa)
- Si  $K < 1$  ( $Ka_1 < Ka_2$  ou  $pKa_2 < pKa_1$ ) : 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

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

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

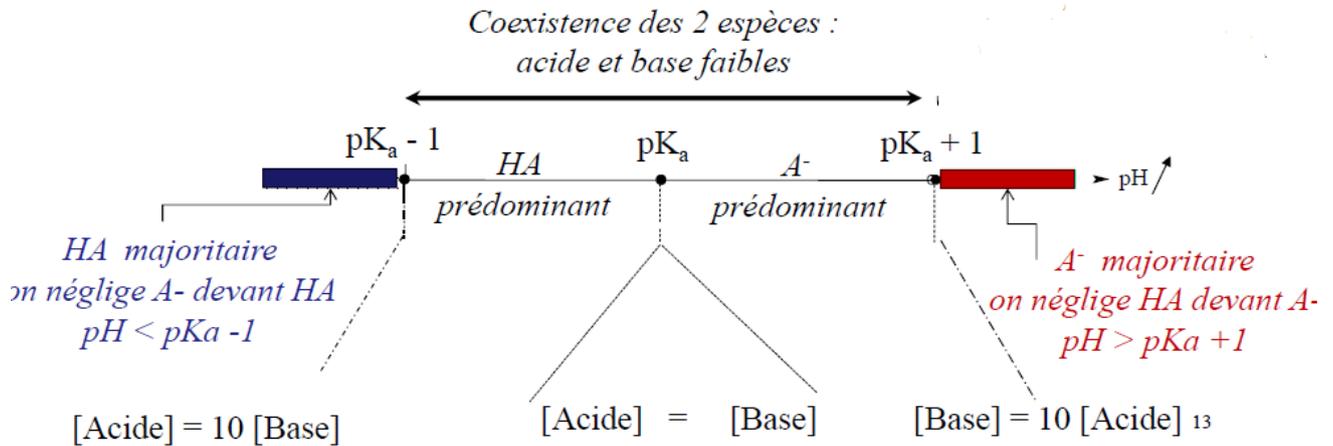
Si  $pH = pK_a \Rightarrow [Acide] = [Base]$

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 $pK + 1$

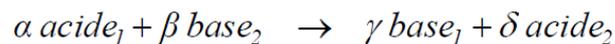
## Solutions tampons

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



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

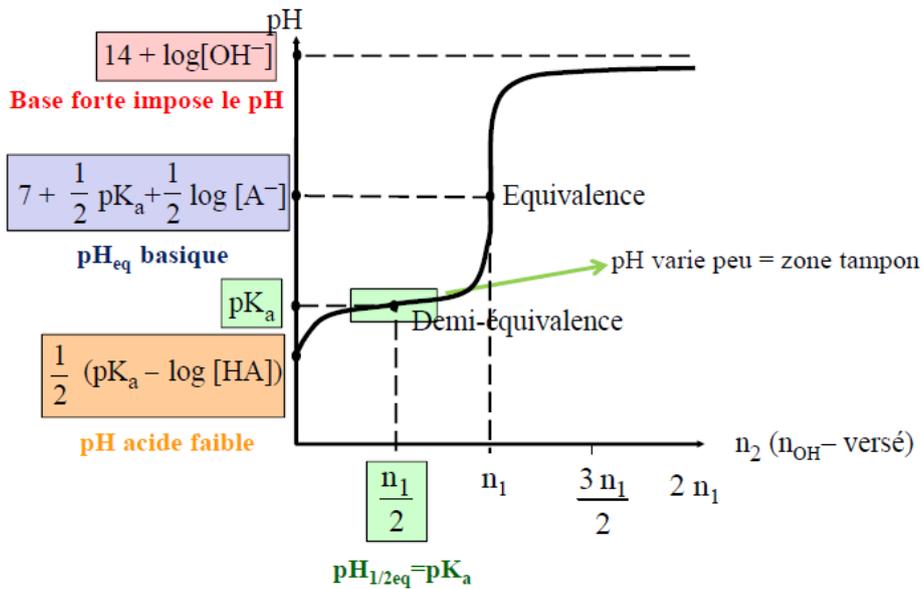
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\alpha}{\beta}$$

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

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

## Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

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

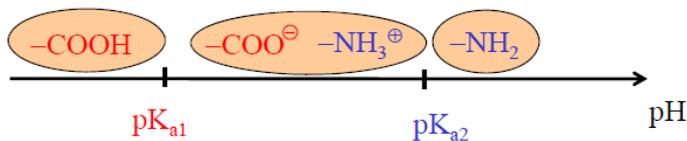


## Acides aminés en solution

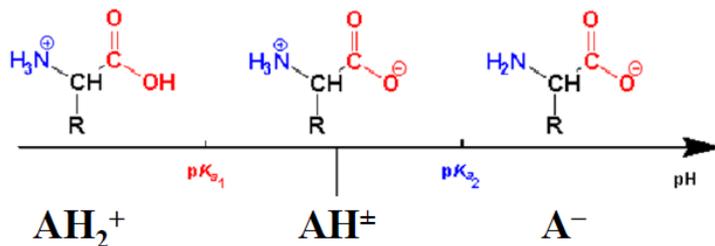
### FORME ZWITTERIONIQUE

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 ( $9 < \text{pK}_{a2} < 9,5$ ).

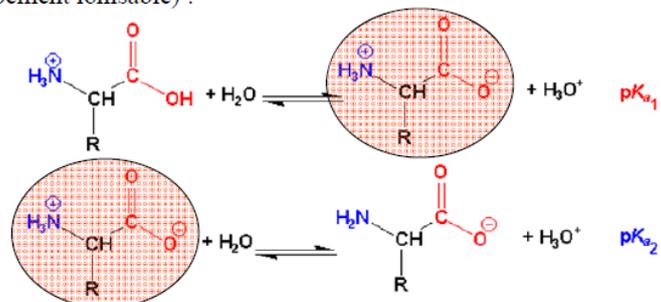


En solution comme à l'état solide, il y a généralement transfert du proton de l'acide carboxylique sur l'amine pour donner une entité neutre, appelée zwitterion (ou amphion).



### 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<sub>i</sub>**