Semestre 2 – Chapitre 2 : Réactions acido-basiques

Les équilibres acido-basiques s'inscrivent dans la plus vaste problématique des équilibres chimiques, abordés au premier semestre. Le phénomène d'acido-basicité est important, par exemple dans l'organisme humain où des systèmes complexes contrôlent l'acidité du sang. Les acides et les bases sont en outre importants dans l'industrie : la grande quantité d'acide sulfurique produite chaque année permet par exemple de fabriquer des engrais ou des polymères. Dans le prolongement de ce qui a été vu en terminale, nous allons nous intéresser de plus près aux équilibres acido-basiques.

I- Définitions de bases – Rappels de TS :

1- Acides et bases de Bronsted :

En 1923, Bronsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un ion H^+.

Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ion H^+.

Cette définition engendre la notion de couple acide/base : à tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement. Ils sont liés par l'équilibre : **acide = base + H^+** .

Les acides et bases courants au laboratoire (A connaître) :

Pour chaque acide ou base, écrire la(les) demi-équation(s) acido basique associée(s) :

- Acide Chlorhydrique : HCl
- Acide sulfurique : H_2SO_4
- Acide nitrique : HNO_3
- Acide phosphorique : H_3PO_4
- Acide acétique (ou éthanoïque)
- Soude (ou hydroxyde de sodium)
- Potasse : KOH
- Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
- Ammoniac NH_3

→ Qu'est ce qu'un polyacide ? Une polybase ? Les identifier dans les exemples précédents.

→ Qu'est ce qu'une espèce ampholyte (ou amphotère) ? Les identifier dans les exemples précédents.

2- Réactions acido-basiques :

Une réaction acide-base est une réaction d'échange d'ion H^+ entre un donneur de H^+ (acide) et un accepteur d'ion H^+ (base).

Exemple : Écrire la réaction entre l'ammoniac et l'acide acétique, puis entre l'acide phosphorique et la soude.

3- L'eau : une espèce amphotère :

a- Expliquer pourquoi l'eau est une espèce amphotère.

b- Écrire la réaction acide-base associée aux couples de l'eau. Quel nom porte cet équilibre ?

c- Quelle est la constante d'équilibre associée à cette réaction ?

II- Force d'un acide et d'une base :

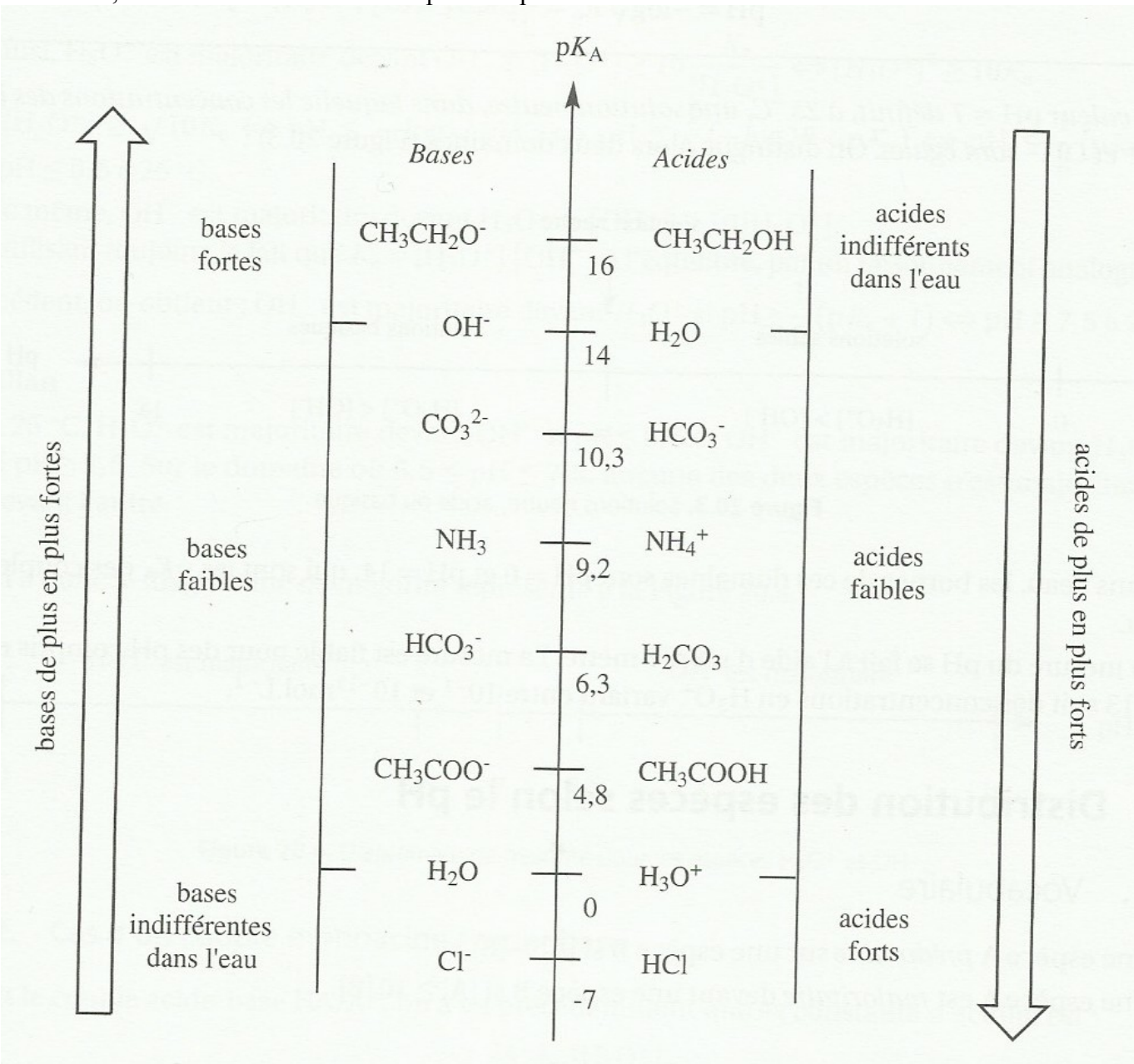
1- Définitions :

a- Rappeler la définition d'un acide fort, acide faible, base forte, base faible.
b- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à une espèce acide AH.
c- Par analogie, on défini la constante de basicité K_B, comme la constante d'équilibre associée à l'équilibre : $B + H_2O = BH^+ + HO^-$. Donner l'expression de K_B. (Remarque : la notion de constante de basicité est peu utilisée mais on ne sait jamais!).
d- Rappeler l'expression du pKa, par analogie en déduire l'expression de pK_B.
e- Quelle est la relation entre pK_A et pK_B ?
f- Rappeler la définition du pH.

2- Echelle d'acidité à 25°C :

Dans le but de prédire les réactions qui ont lieues en solution aqueuse, on classe les différents couples selon leurs pKa sur une échelle d'acidité.
Attention, sur l'échelle, les couples acide-base sont écrits avec la base à gauche et l'acide à droite.

Dans l'eau, l'échelle d'acidité s'étend de pH=0 et pH=14.



Effet nivelant du solvant :
L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort dans l'eau. La constante d'acidité K_A associée au couple H_3O^+/H_2O est de 1. Ainsi le pKa relatif au couple H_3O^+/H_2O est égal à 0. De la même manière, l'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte dans l'eau, $K_A = 10^{-14}$ soit pKa=14.
L'eau possède un effet nivelant, en effet dès lors qu'on introduit un acide fort, tel que HCl dans l'eau, il réagit totalement formant ainsi H_3O^+. (Il en va de même pour une base forte). Ce sont les deux couples de l'eau qui conditionnent donc la mesure du pH, c'est pourquoi ce dernier est toujours compris entre 0 et 14 dans l'eau. Il est difficile de déterminer expérimentalement le pKa des différents acides forts dans l'eau.

3- Diagramme de prédominance :

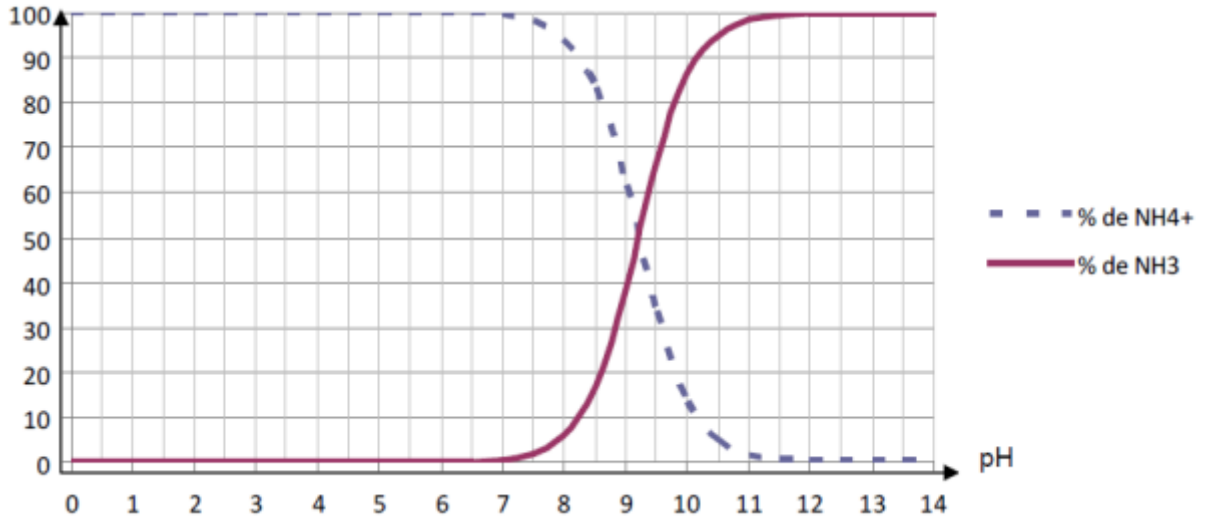
Un diagramme de prédominance indique en fonction du pH l'espèce acido-basique majoritaire.

a- Pour le couple AH/A^-, établir l'expression du pH en fonction du pKa et des concentrations des différentes espèces.

On considère qu'une espèce est prédominante si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces.

b- A quelle condition sur le pH, l'acide prédomine ?
c- A quelle condition sur le pH la base prédomine ?
d- A quelle condition, les concentrations des deux espèces sont égales ?
e- Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique :
pKa ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$) = 2,1 ; pKa ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$)=7,2 et pKa(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})=12,1.

Pour représenter les résultats précédents plus précisément, on peut utiliser un diagramme de distribution, ici il représente le pourcentages des différentes formes du couple de l'ammoniac en fonction du pH.



4- Echange de proton H^+ : Prévision du sens d'échange

Le transfert de proton H^+ a lieu de l'acide le plus fort vers la base la plus forte.

Démonstration :
On mélange la base A_1^- et l'acide A_2H. Sachant que $pKa_2<pKa_1$:
a- Placer les couples sur une échelles d'acidité. Compte-tenu de la règle énoncée précédemment, donner la réaction susceptible de se produire.
b- Déterminer l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction en fonction de pKa_1 et

pKa_2. Que pouvez vous dire de la valeur de K ? Cela confirme-t-il la règle énoncé précédemment ?
c- Remarque : on peut aussi déterminer quelles espèces vont réagir en traçant sur le même diagramme de prédominance les domaines associés à chaque couple. Tracer le diagramme associé aux couples étudiés et en déduire la méthode pour déterminer qui va réagir.

Pour réinvestir : Considérons un mélange d'ammoniac et d'acide acétique. Sachant que $pKa(NH_4^+/NH_3)$ = 4,8 et $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-)$=9,2, déterminer la constante d'équilibre $K°_T$ associée à la réaction.

III- Prévoir la composition et le pH d'un système à l'équilibre :

1- Méthode de la réaction prépondérante :

Positionnement du problème :
On introduit une ou plusieurs espèce(s) chimique(s) ayant des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. On chercher à connaître les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre, en particulier celle de H_3O^+.

Une première méthode consiste à écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- Une **constante d'équilibre** existe pour chaque équilibre chimique réalisé
- **Conservation de la charge** : la solution électriquement neutre reste électriquement neutre. La somme de toutes les charges présentes en solution doit être nulle.
- **Conservation de la matière** : la matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre chimique sous une ou plusieurs formes acido-basiques.

Ces différentes équations même à un système rapidement inextricable, solvable uniquement à l'aide de logiciels de simulation informatique (forte capacité de calculs). Il est néanmoins possible d'obtenir un résultat convenable en comprenant que tous les phénomènes n'ont pas lieu de façon significative : la méthode de la réaction prépondérante (RP) est utilisée.
Réaction prépondérante :
Partant d'un système de composition connue, la **réaction prépondérante (notée RP) est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système**. Il s'agit de la réaction la plus avancée. En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

Au sein des réactions prépondérantes, deux cas peuvent être distingués.

Réactions prépondérantes quantitatives (RPQ) : $K°_T$ supérieure à 1. (favorable à la formation de produits).
Réactions prépondérantes équilibrées (RPE) : $K°_T$ inférieure ou égale à 1.

Présentation de la méthode :
Le but de la méthode de la réaction prépondérante sera, partant d'un système complexe, de se ramener à un système plus simple mais de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de solution équivalente au système initial.

<u>*Etape 1*</u> : Lister les espèces introduites, en éliminant les contre-ions ne possédant pas de propriétés acido-basiques. Ne pas oublier les couples de l'eau. Assimiler directement les acides forts à H_3O^+ et les bases fortes à HO^-.

<u>*Etape 2*</u> : Positionner tous les couples acido-basiques concernés sur une échelle d'acidité. Entourer ou souligner les espèces introduites (sans oublier l'eau).

Etape 3 : considérer les réactions les unes après les autres en partant de celle qui a la plus grande constante d'équilibre vers celle qui a la plus petite constante d'équilibre.

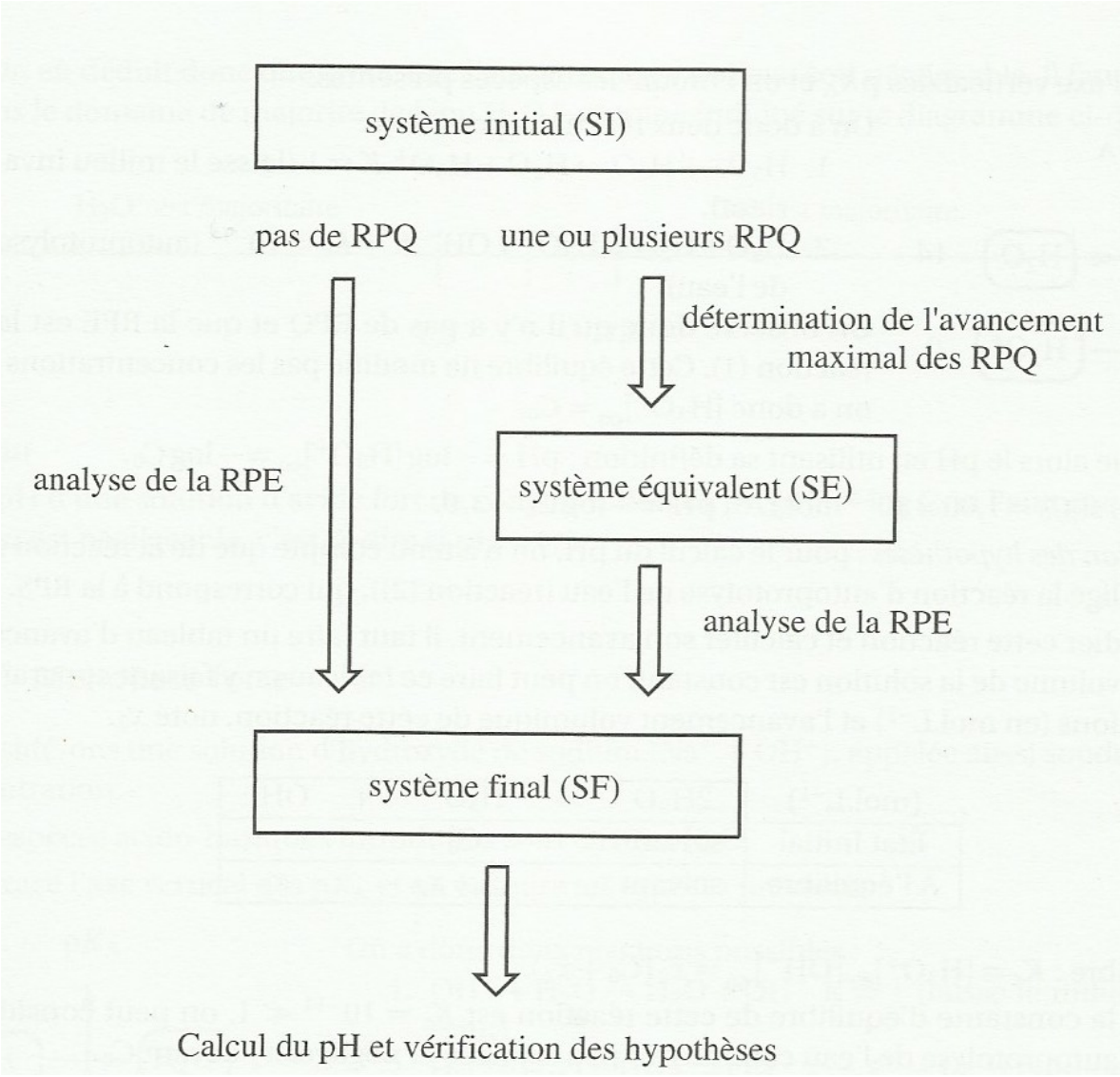
Deux situations peuvent alors se produire :

- Il existe des réactions prépondérantes quantitatives (K>1) : on réalise alors un bilan de matière sur ces réactions et on détermine leur avancement maximal. Ceci permet de trouver le système équivalent.
- Il n'existe pas de RPQ : toutes les réactions ont une constante d'équilibre K<1. Le système équivalent est donc le système initial.

Etape 4 : Lorsque toutes les RPQ ont été examinées, on analyse la RPE (K<1), on choisit celle dont la constante d'équilibre est la plus grande. Si cette réaction ne modifie pas ou peu les concentrations du système équivalent, alors elle permet de déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre, et ainsi de caractériser le système final obtenu.

Etape 5 : Déterminer la composition du système à l'équilibre (et en déduire éventuellement le pH).

Etape 6 : Vérifier la validité des hypothèses : considérer les diverses réactions négligés et vérifier que leur avancement reste négligeable devant celui de la réaction prépondérante et ne modifie pas les concentrations des espèces majoritaires.



2- Exemples de calculs de pH :

a – Monoacide et monobases forts dans l'eau :

- **Acide chlorhydrique** : On dissout de l'acide chlorhydrique, $1{,}00.10^{-3}$ mol dans un litre d'eau. Quel est le pH de la solution sachant que HCl est un acide fort ?

- **Soude** : On prépare une solution d'hydroxyde de sodium par dissolution de $1{,}0.10^{-2}$ mol dans un litre d'eau. Quel est le pH de la solution sachant que la soude est une base forte ?

b- Monoacides et monobases faibles :

- **Acide acétique** : On considère une solution d'acide acétique de concentration $c_0 = 1{,}00.10^{-2}$ mol/L. Sachant que le pKa du couple de l'acide acétique est de 4,8, déterminer le pH de la solution.

- **Ammoniac** : On considère une solution d'ammoniac de concentration $c_0 = 1{,}00.10^{-2} mol/L$. Sachant que le pKa du couple de l'ammoniac est de 9,2, déterminer le pH de la solution.

c- pH d'un ampholyte

On dissout de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau. La dissolution du sel est totale :

$$NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + HCO^{-}_{3(aq)}$$

Soit c_0 la concentration initiale en HCO_3^- : $c_0 = 1{,}00.10^{-2} mol/L$.

HCO_3^- est une espèce amphotère, les deux couples acide-base en jeu sont :

$CO_2,H_2O/HCO_3^-$: $pKa_1 = 6{,}3$ et HCO_3^-/CO_3^{2-} : $pKa_2 = 10{,}3$

→ Déterminer le pH de la solution.

d- Mélanges d'acides et de bases :

- **Exemple 1** : Dans un litre d'eau à 298K, on introduit 0,15mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15mol d'acétate de sodium CH_3COONa, noté de manière abrégé AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données à 298K : $pKa_1 = pKa\ (H_2S/HS^-) = 7{,}0$; $pKa_2 = pKa(HS^-/S^{2-}) = 13{,}0$ et $pKa_3 = pKa(AcOH/AcO^-) = 4{,}8$.

- **Exemple 2** : On mélange 10,0mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium $NaNO_2$, toutes les deux à la concentration de $c_0 = 0{,}10\ mol.L^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

  Données à 298K : $pKa(AcOH/AcO^-) = 4{,}8$, $pKa(HNO_2/NO_2^-)=3{,}2$

IV- Solutions tampon :

a- Rappeler ce qu'est une solution tampon.

b- Un solution tampon est généralement réalisée en mélangeant un acide et sa base conjuguée en proportions égales. Quel est le pH imposé par le tampon en fonction du pKa du couple utilisé ?

Exercice : Régulation du pH sanguin (d'après Concours Centrale-Supélec PSI 2009)

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'un valeur optimale. Ainsi le sang humain constitue un milieu tamponné.. Le pH reste compris dans l'intervalle 7,36-7,44 en temps normal.

1- Le sang est en partie tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^{2-} dont la concentration totale est 0,0280mol/L.

a- Que signifie le terme « tamponné » ?

b- Sachant que le pH du sang vaut 7,40, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres

significatifs.
2- Lors d'un effet physique important, il se forme de l'acide lactique CH_3-CHOH-COOH, noté HB, qui passe dans le sang.
a- Quelle est la réaction prépondérante entre l'acide lactique et les espèces contenues dans le sang ? Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
b- Pour un apport de $2{,}00.10^{-3}$ mol/L d'acide lactique, quelle est la nouvelle valeur du pH du sang ? Cette valeur est-elle compatible avec la vie ?
c- En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès de H_2CO_3 par l'expiration de dioxyde de carbone. Dans ces conditions quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de $2{,}00.10^{-3}\,mol/L$ d'acide lactique ?

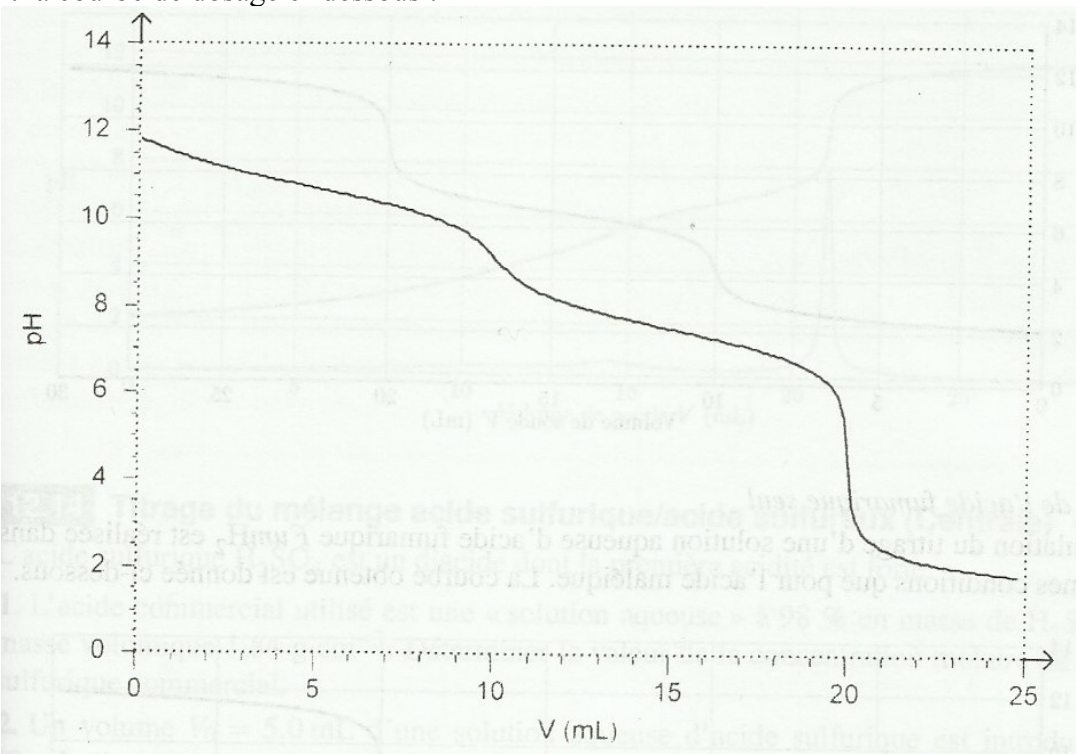
Données : tous les calculs seront effectués à 37°C, température du corps humain. A cette température on donne : Produit ionique de l'eau : $K_e = 2{,}40.10^{-14}$

Couples	H_2CO_3/HCO_3^-	HCO_3^-/CO_3^{2-}	HB/B^-
Ka	$K_{A1} = 4{,}30.10^{-7}$	$K_{A2} = 5{,}60.10^{-11}$	$K_A = 1{,}38.10^{-4}$

V- Titrages acido-basiques :

Exercice : Titrage de l'éthylènediamine :

L'éthylènediamine H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 est une dibase. On titre un volume $V_0 = 10{,}0\,mL$ d'un solution d'éthylène diamine de concentration c_0 par un solution d'acide chlorhydrique de concentration c_A = 0,10mol/L. On note V le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pH-métrie et on obtient la courbe de dosage ci-dessous :



1- Justifier l'existence de deux sauts de pH. Lequel convient-il d'exploiter ?
2- Écrire les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe.
3- Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution.
4-Comment peut-on retrouver les valeurs de pKa des couples acide-base qui interviennent dans ce titrage ?

Semestre 2 – Chapitre 2 : Réactions acido-basiques

Les équilibres acido-basiques s'inscrivent dans la plus vaste problématique des équilibres chimiques, abordés au premier semestre. Le phénomène d'acido-basicité est important, par exemple dans l'organisme humain où des systèmes complexes contrôlent l'acidité du sang. Les acides et les bases sont en outre importants dans l'industrie : la grande quantité d'acide sulfurique produite chaque année permet par exemple de fabriquer des engrais ou des polymères. Dans le prolongement de ce qui a été vu en terminale, nous allons nous intéresser de plus près aux équilibres acido-basiques.

I- Définitions de bases – Rappels de TS :

1- Acides et bases de Bronsted :

En 1923, Bronsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un ion H^+.

Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ion H^+.

Cette définition engendre la notion de couple acide/base : à tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement. Ils sont liés par l'équilibre : **acide = base + H^+** .

Les acides et bases courants au laboratoire (A connaître) :

Pour chaque acide ou base, écrire la(les) demi-équation(s) acido basique associée(s) :

- Acide Chlorhydrique : HCl : $HCl = H^+ + Cl^-$
- Acide sulfurique : H_2SO_4 : $H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$
  $HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$ l'acide sulfurique est un diacide, l'espèce HSO_4^- est une espèce amphotère
- Acide nitrique : HNO_3 : $HNO_3 = NO_3^- + H^+$
- Acide phosphorique : H_3PO_4 : $H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$
  $H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$
  $HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$ l'acide phosphorique est un triacide (les deux ions « intermédiaires » sont amphotères)
- Acide acétique (ou éthanoïque) : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$
- Soude (ou hydroxyde de sodium) : $Na^+ + HO^- + H+ = Na^+ + H_2O$
- Potasse : KOH : $K^+ + HO^- + H+ = K^+ + H_2O$
- Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$ (qui devient instantanément CO_2, H_2O)
  $HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ (ion carbonate). L'ion hydrogénocarbonate est donc une espèce amphotère.
- Ammoniac NH_3

→ Qu'est ce qu'un polyacide ? Une polybase ? Les identifier dans les exemples précédents.

Polyacide : espèce susceptible de céder plusieurs protons. Polybase : espèce capable de capter plusieurs protons.

→ Qu'est ce qu'une espèce ampholyte (ou amphotère) ? Les identifier dans les exemples précédents.

Un ampholyte est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

2- Réactions acido-basiques :

Une réaction acide-base est une réaction d'échange d'ion H^+ entre un donneur de H^+ (acide) et un accepteur d'ion H^+ (base).

Exemple : Écrire la réaction entre l'ammoniac et l'acide acétique, puis entre l'acide phosphorique et la

soude.

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$H_3PO_4 + 3\,HO^- \rightarrow PO_4^{3-} + 3H_2O$$

3- L'eau : une espèce amphotère :

a- Expliquer pourquoi l'eau est une espèce amphotère.
H_2O peut céder un proton pour donner HO^- : caractère acide. Couple H_2O/HO^-
H_2O peut capter un proton pour donner H_3O^+ : caractère basique. Couple H_3O^+/H_2O
b- Écrire la réaction acide-base associée aux couples de l'eau. Quel nom porte cet équilibre ?
$2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-$ autoprotolyse de l'eau
c- Quelle est la constante d'équilibre associée à cette réaction ?

On note Ke la constante d'équilibre associée à cette réaction, on l'appelle produit ionique de l'eau.

$$K_e = a(H_3O^+)\,a(HO^-) = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c°^2}$$

Globalement on gardera l'expression : $K_e = [H_3O^+][HO^-]$ sachant que Ke n'a pas d'unité.

A 25°C, $K_e = 10^{-14}$

II- Force d'un acide et d'une base :

1- Définitions :

a- Rappeler la définition d'un acide fort, acide faible, base forte, base faible.
Acide fort : acide qui réagit totalement avec l'eau. L'espèce AH n'existe pas dans l'eau.
Base forte : base qui réagit totalement avec l'eau, la base A- n'existe pas dans l'eau.

Acide faible : acide qui réagit partiellement dans l'eau, l'espèce AH existe dans l'eau, la réaction est équilibrée.
Base faible : base qui réagit partiellement dans l'eau, l'espèce A- existe dans l'eau, réaction équilibrée.
b- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à une espèce acide AH.

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c°} \rightarrow K_a = \frac{[base][H_3O^+]}{[Acide]}$$ sans unité, toutes les concentrations en mol/L

c- Par analogie, on défini la constante de basicité K_B, comme la constante d'équilibre associée à l'équilibre : $B + H_2O = BH^+ + HO^-$. Donner l'expression de K_B. (Remarque : la notion de constante de basicité est peu utilisée mais on ne sait jamais!).

$$K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]c°} \rightarrow K_b = \frac{[Acide][HO^-]}{[base]}$$

d- Rappeler l'expression du pKa, par analogie en déduire l'expression de pK_B.
Pka = -log Ka et pKb = -log Kb
e- Quelle est la relation entre pK_A et pK_B ?
On remarque que $K_a \times K_b = K_e$
On passe au -log : p $K_a + pK_b = pK_e$

f- Rappeler la définition du pH.

$pH = -\log a(H_3O^+)$ sans unité

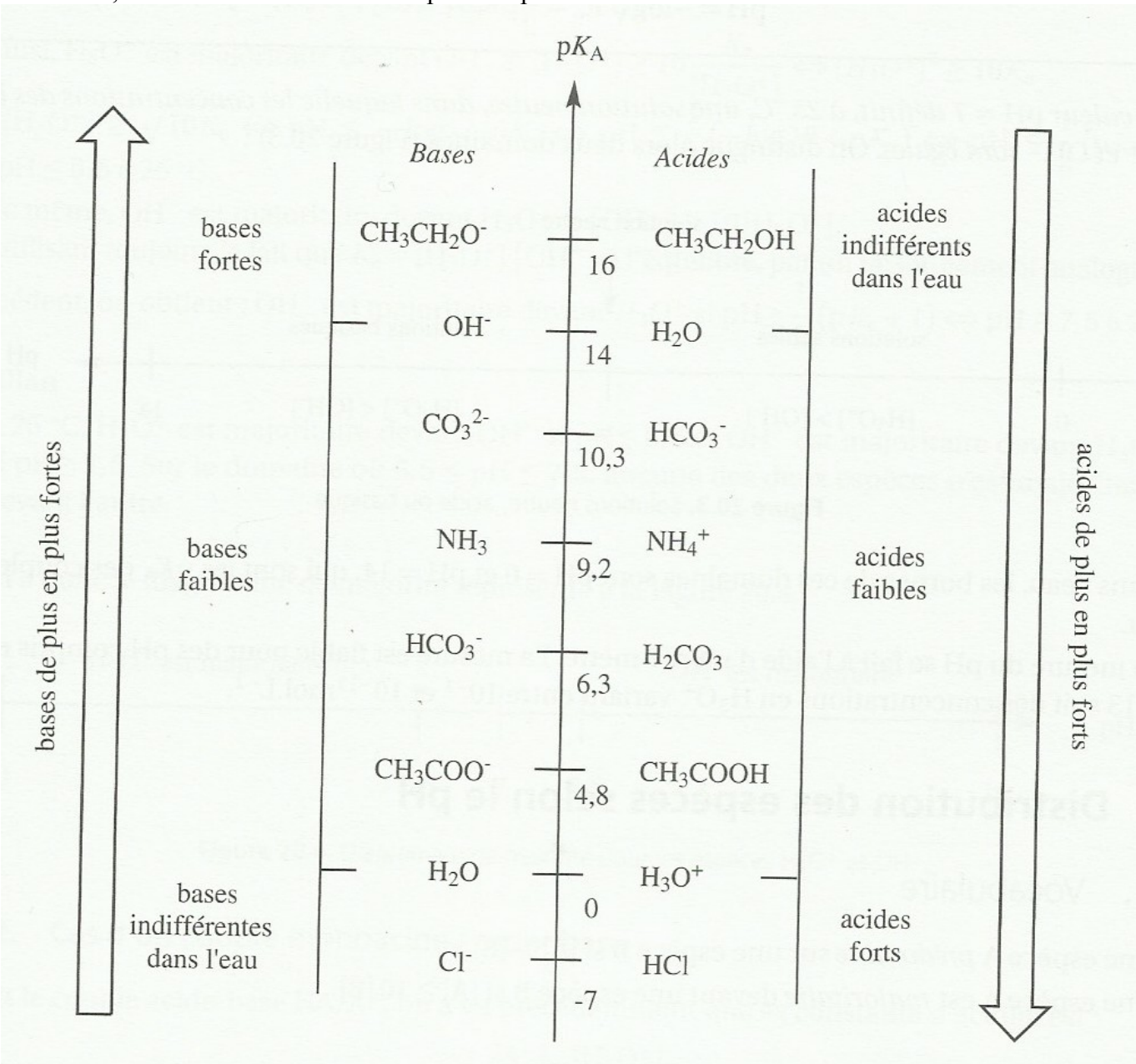
en pratique on utilise : $pH = -\log[H_3O^+]$ avec la concentration en mol/L

Pour simplifier l'ensemble des notations, nous noterons par la suite la concentration en ion oxonium H3O+ : h . La concentration en ions hydroxydes HO- est quand à elle notée w.

2- Echelle d'acidité à 25°C :

Dans le but de prédire les réactions qui ont lieues en solution aqueuse, on classe les différents couples selon leurs pKa sur une échelle d'acidité.
Attention, sur l'échelle, les couples acide-base sont écrits avec la base à gauche et l'acide à droite.

Dans l'eau, l'échelle d'acidité s'étend de pH=0 et pH=14.



Effet nivelant du solvant :
L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort dans l'eau. La constante d'acidité K_A associée au couple H_3O^+/H_2O est de 1. Ainsi le pKa relatif au couple H_3O^+/H_2O est égal à 0. De la même manière, l'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte dans l'eau, $K_A = 10^{-14}$ soit pKa=14.
L'eau possède un effet nivelant, en effet dès lors qu'on introduit un acide fort, tel que HCl dans l'eau, il réagit totalement formant ainsi H_3O^+. (Il en va de même pour une base forte). Ce sont les deux couples de l'eau qui conditionnent donc la mesure du pH, c'est pourquoi ce dernier est toujours compris entre 0 et 14 dans l'eau. Il est difficile de déterminer expérimentalement le pKa des différents acides forts dans l'eau.

3- Diagramme de prédominance :

Un diagramme de prédominance indique en fonction du pH l'espèce acido-basique majoritaire.

a- Pour le couple AH/A^-, établir l'expression du pH en fonction du pKa et des concentrations des différentes espèces.

$$K_a = \frac{[A^-]h}{[AH]} \quad \rightarrow \quad h = \frac{K_a[AH]}{[A^-]}$$

On passe au – log :

$$-\log h = pH = -\log K_a - \log\frac{[AH]}{[A^-]}$$

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

On considère qu'une espèce est prédominante si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces.

b- A quelle condition sur le pH, l'acide prédomine ?

$$[AH] > 10[A^-] \quad \rightarrow \quad \frac{[A^-]}{[AH]} < 10^{-1} \quad \text{soit} \quad \log\frac{[A^-]}{[AH]} < -1$$

$$pKa + \log\frac{[A^-]}{[AH]} < pKa - 1$$

Par conséquent, l'acide domine si pH < pKa -1

c- A quelle condition sur le pH la base prédomine ?

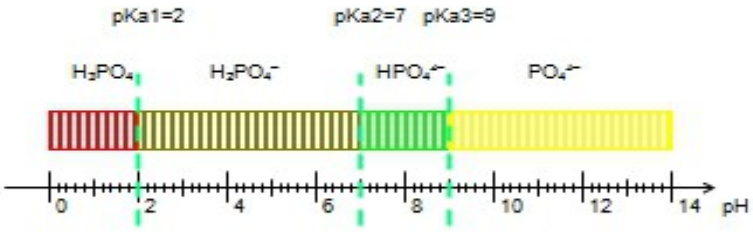
$$[A^-] > 10[AH] \quad \rightarrow \quad \frac{[A^-]}{[AH]} > 10 \quad \rightarrow \quad \log\frac{[A^-]}{[AH]} > 1$$

$$pKa + \frac{[A^-]}{[AH]} > pKa + 1$$

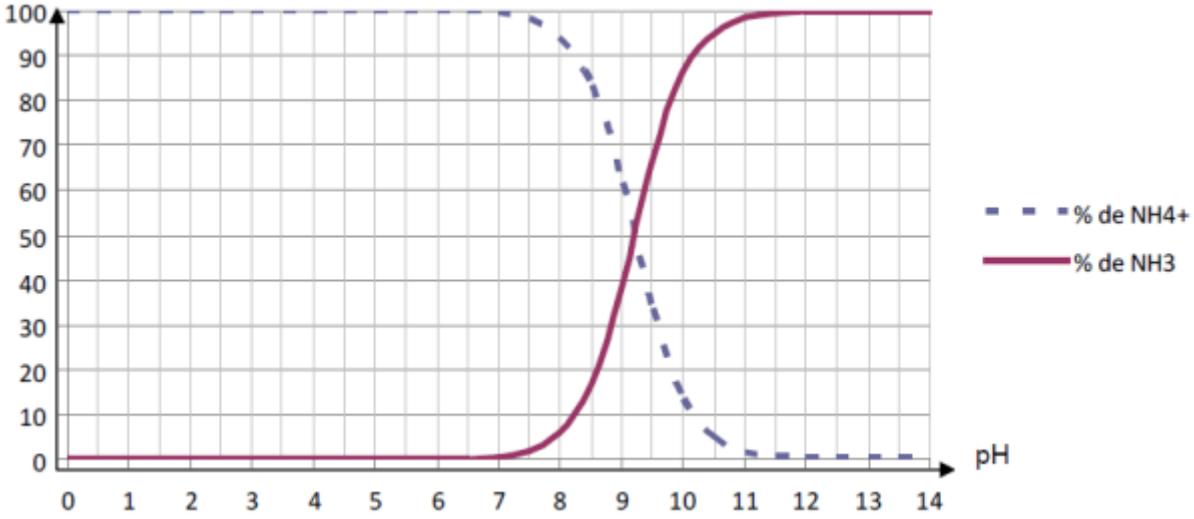
Par conséquent, la base domine si pH > pKa + 1

d- A quelle condition, les concentrations des deux espèces sont égales ?

Les concentrations sont égales pour pH = pKa.
e- Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique :
pKa ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$) = 2,1 ; pKa ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$)=7,2 et pKa(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})=12,1.



Pour représenter les résultats précédents plus précisément, on peut utiliser un diagramme de distribution, ici il représente le pourcentages des différentes formes du couple de l'ammoniac en fonction du pH.



4- Echange de proton H^+ : Prévision du sens d'échange

Le transfert de proton H^+ a lieu de l'acide le plus fort vers la base la plus forte.

Démonstration :
On mélange la base A_1^- et l'acide A_2H. Sachant que $pKa_2<pKa_1$:
a- Placer les couples sur une échelles d'acidité. Compte-tenu de la règle énoncée précédemment, donner la réaction susceptible de se produire.

$$A_1^- + A_2H = A_1H + A_2^-$$

b- Déterminer l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction en fonction de pKa_1 et pKa_2. Que pouvez vous dire de la valeur de K ? Cela confirme-t-il la règle énoncé précédemment ?

$$K = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$K = \frac{10^{-pKa_2}}{10^{-pKa_1}} = 10^{pKa_1 - pKa_2}$$

Etant donné que pKa1 > pKa2 on a K> 1. Le sens de formation (sens direct) des réactifs est bien favorisé.

c- Remarque : on peut aussi déterminer quelles espèces vont réagir en traçant sur le même diagramme de prédominance les domaines associés à chaque couple. Tracer le diagramme associé aux couples étudiés et en déduire la méthode pour déterminer qui va réagir.

Si les espèces ont des domaines de prédominance disjoints, elle réagissent entre elles.

Pour réinvestir : Considérons un mélange d'ammoniac et d'acide acétique. Sachant que pKa(NH_4^+/NH_3) = 4,8 et pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-)=9,2, déterminer la constante d'équilibre $K°_T$ associée à la réaction.

$$NH_4^+ + CH_3COO^- = NH_3 + CH_3COOH$$

$$K = \frac{[NH_3][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]} = \frac{Ka_N}{Ka_C} = 10^{pKa_C - pKa_N} = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4} > 1$$

III- Prévoir la composition et le pH d'un système à l'équilibre :

1- Méthode de la réaction prépondérante :

Positionnement du problème :
On introduit une ou plusieurs espèce(s) chimique(s) ayant des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. On chercher à connaître les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre, en particulier celle de H_3O^+.

Une première méthode consiste à écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- Une **constante d'équilibre** existe pour chaque équilibre chimique réalisé
- **Conservation de la charge** : la solution électriquement neutre reste électriquement neutre. La somme de toutes les charges présentes en solution doit être nulle.
- **Conservation de la matière** : la matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre chimique sous une ou plusieurs formes acido-basiques.

Ces différentes équations même à un système rapidement inextricable, solvable uniquement à l'aide de logiciels de simulation informatique (forte capacité de calculs). Il est néanmoins possible d'obtenir un résultat convenable en comprenant que tous les phénomènes n'ont pas lieu de façon significative : la méthode de la réaction prépondérante (RP) est utilisée.
Réaction prépondérante :
Partant d'un système de composition connue, la **réaction prépondérante (notée RP) est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système**. Il s'agit de la réaction la plus avancée. En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

Au sein des réactions prépondérantes, deux cas peuvent être distingués.

Réactions prépondérantes quantitatives (RPQ) : $K°_T$ supérieure à 1. (favorable à la formation de produits).
Réactions prépondérantes équilibrées (RPE) : $K°_T$ inférieure ou égale à 1.

Présentation de la méthode :
Le but de la méthode de la réaction prépondérante sera, partant d'un système complexe, de se ramener à

un système plus simple mais de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de solution équivalente au système initial.

Etape 1 : Lister les espèces introduites, en éliminant les contre-ions ne possédant pas de propriétés acido-basiques. Ne pas oublier les couples de l'eau. Assimiler directement les acides forts à H_3O^+ et les bases fortes à HO^-.

Etape 2 : Positionner tous les couples acido-basiques concernés sur une échelle d'acidité. Entourer ou souligner les espèces introduites (sans oublier l'eau).

Etape 3 : considérer les réactions les unes après les autres en partant de celle qui a la plus grande constante d'équilibre vers celle qui a la plus petite constante d'équilibre.

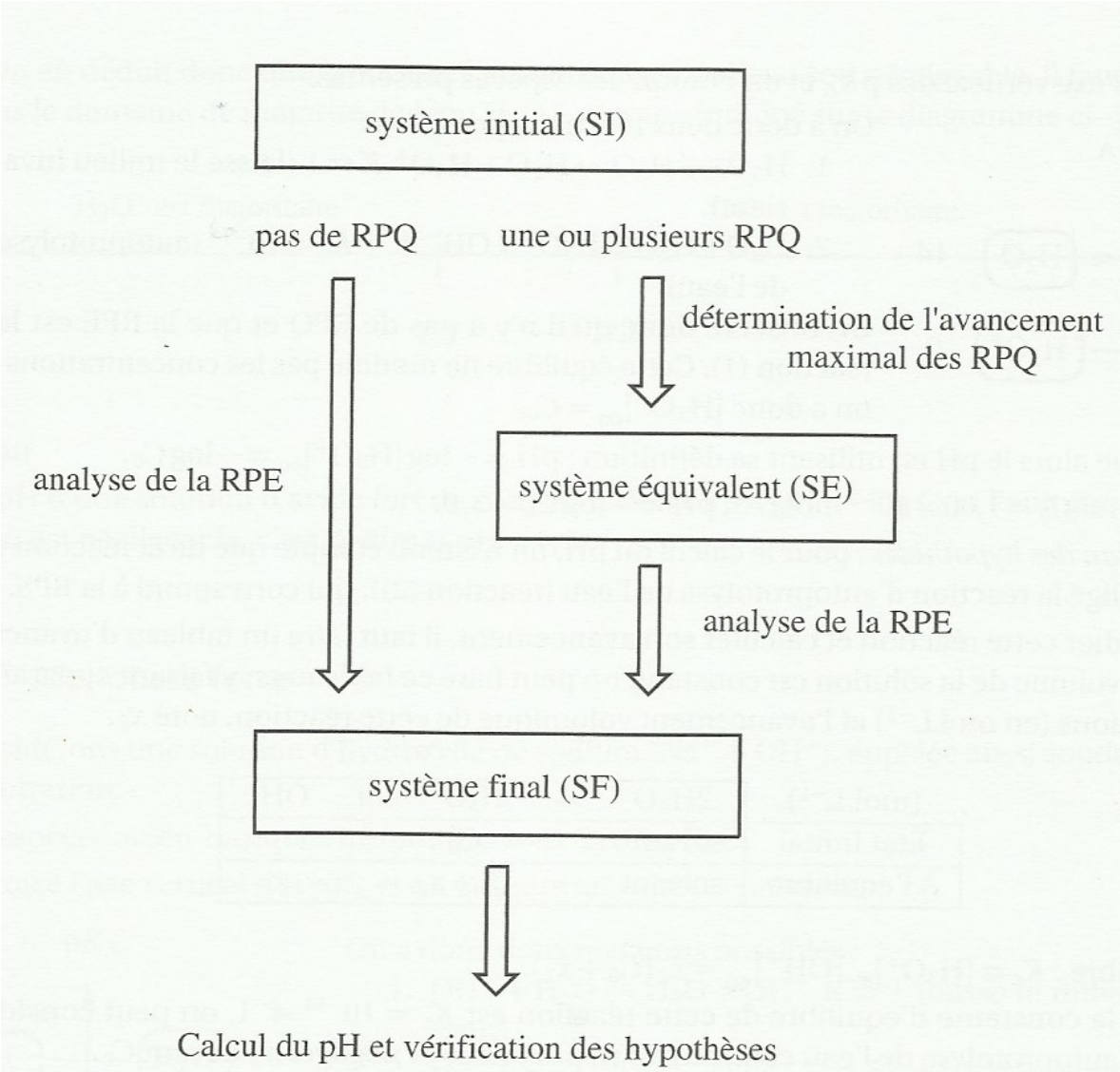
Deux situations peuvent alors se produire :

- Il existe des réactions prépondérantes quantitatives (K>1) : on réalise alors un bilan de matière sur ces réactions et on détermine leur avancement maximal. Ceci permet de trouver le système équivalent.
- Il n'existe pas de RPQ : toutes les réactions ont une constante d'équilibre K<1. Le système équivalent est donc le système initial.

Etape 4 : Lorsque toutes les RPQ ont été examinées, on analyse la RPE (K<1), on choisit celle dont la constante d'équilibre est la plus grande. Si cette réaction ne modifie pas ou peu les concentrations du système équivalent, alors elle permet de déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre, et ainsi de caractériser le système final obtenu.

Etape 5 : Déterminer la composition du système à l'équilibre (et en déduire éventuellement le pH).

Etape 6 : Vérifier la validité des hypothèses : considérer les diverses réactions négligés et vérifier que leur avancement reste négligeable devant celui de la réaction prépondérante et ne modifie pas les concentrations des espèces majoritaires.



2- Exemples de calculs de pH :

a – Monoacide et monobases forts dans l'eau :

- **Acide chlorhydrique** : On dissout de l'acide chlorhydrique, $1{,}00.10^{-3}$ mol dans un litre d'eau. Quel est le pH de la solution sachant que HCl est un acide fort ?

Notons c, la concentration introduite en acide chlorhydrique : $c = 1{,}00.10^{-3} mol/L$. On assimile l'Acide chlorhydrique avec l'eau : $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$. Il y a donc une concentration c en ions oxonium.

Ici nous avons deux réactions en parallèles :
- Autoprotolyse de l'eau. (on suppose négligeable car Ke << 1)
  - $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$ K = 1 (laisse le milieu invariant)

On constate qu'il n'y a pas de RPQ. LA RPE est la réaction 2, qui laisse le milieu invariant. Donc à l'équilibre : $h = c = 1{,}00.10^{-3} mol/L$ → pH = 3

Vérifions l'hypothèse : est-ce que l'autoprotolyse de l'eau modifie la concentration en H3O+ et donc le pH ?

	$2H_2O$ =	H_3O^+ +	HO^-
Initial	solvant	c	
Équilibre	solvant	C + x_2	x_2

$K_e = x_2(C + x_2)$

Etant donné que $K_e = 10^{-14}$, on sait que l'avancement demeurera faible devant c : $x_2 \ll c$

Donc $K_e = x_2 c \rightarrow x_2 = \frac{K_e}{C} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$.

L'avancement lié à l'autoprotolyse de l'eau est donc négligeable, il n'aura pas d'effet sur le pH qui reste donc égal à 3 .

Lorsqu'on apporte une concentration C d'acide fort dans l'eau, le pH est pH = - log C .

- **Soude** : On prépare une solution d'hydroxyde de sodium par dissolution de $1{,}0.10^{-2}$ mol dans un litre d'eau. Quel est le pH de la solution sachant que la soude est une base forte ?

Le raisonnement est similaire. Lorsque l'on fait le bilan des espèce on n'a pas de l'eau et HO-, a une concentration $c = 1{,}0.10^{-2} mol.L^{-1}$ étant donné que la soude a totalement réagit.

Deux réactions possibles :

- $HO^- + H_2O = H_2O + HO^-$ (K=1, système invariant)
- Autoprotolyse de l'eau. Ke <<1.

Comme précédemment, la RPE laisse le système invariant. Donc à l'équilibre, $w = 10^{-2} mol/L$.

Or $h = \frac{K_e}{w}$

$pH = -\log h = pKe + \log w$

Ici : pH = 12.

Vérifions l'hypothèse : a-t-on bien fait de négliger l'autoprotolyse de l'eau ?

	$2H_2O$ =	H_3O^+ +	HO^-
Initial	solvant		C
Équilibre	solvant	x_2	C+x_2

$K_e = x_2(C + x_2) \approx x_2 C$ (car $x_2 \ll C$) soit $x_2 = \frac{K_e}{C} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} mol/L$.

L'avancement lié à l'autoprotolyse de l'eau est effectivement négligeable. L'hypothèse est vérifiée.

Lorsqu'on apporte une concentration C de base forte dans l'eau, le pH de la solution est pH = pKe + log C.

<u>b- Monoacides et monobases faibles :</u>

- **Acide acétique** : On considère une solution d'acide acétique de concentration $c_0 = 1{,}00.10^{-2}$

mol/L. Sachant que le pKa du couple de l'acide acétique est de 4,8, déterminer le pH de la solution.

Bilan des espèces présentes : CH3COOH, H2O (acide et base).
Réactions possibles :
Autoprotolyse de l'eau.

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad K_A = 10^{-4,8}$$

Il n'y a pas de RPQ. La RPE est la réaction 2. On cherche son avancement à l'équilibre :

	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
Initial	C_0	solvant	0	0
Équilibre	$C_0 - x_{eq}$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

$$K_A = \frac{x_{eq}^2}{c_0 - x_{eq}}$$

Equation du second degré à résoudre : $x_{eq}^2 + K_A x_{eq} - K_A c_0 = 0$

La résolution de l'équation donne 2 solutions : $x_1 = -4{,}06.10^{-4} mol/L$ ou $x_2 = 3{,}9.10^{-4} mol/L$.
On garde la solution positive.
Dans ce cas, $pH = -\log 3{,}9.10^{-4} = 3{,}4$.

Vérifions les hypothèses : Comme précédemment on peut vérifier que l'avancement lié à l'autre réaction (autoprotolyse de l'eau) est négligeable. Si on raisonne comme précédemment, $x \approx \frac{K_e}{x_{eq}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,4}} = 2{,}5.10^{-11} mol/L$. La concentration des ions oxonium générée par l'autoprotolyse de l'eau est donc bien négligeable devant celle générée par la RPE.

- **Ammoniac** : On considère une solution d'ammoniac de concentration $c_0 = 1{,}00.10^{-2} mol/L$. Sachant que le pKa du couple de l'ammoniac est de 9,2, déterminer le pH de la solution.

Réactions possibles :
- $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$ $\quad K_a = 10^{-9,2}$
- Autoprotolyse de l'eau

La réaction 1 est la réaction prépondérante.

	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$			
Initial	c_0	solvant	0	0
Equilibre	$c_0 - x_{eq}$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

$$K = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+][HO^-][H_3O^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} \frac{K_e}{K_a} = \frac{x_{eq}^2}{c_0 - x_{eq}}$$

Equation du second degré à résoudre : $x_{eq}^2 + \frac{K_e}{K_a} x_{eq} - \frac{K_e}{K_a} c_0 = 0$

$x_1 = -4{,}06.10^{-4} mol/L$ et $x_2 = 3{,}9.10^{-4} mol/L$

On garde la racine positive. $h = \frac{K_e}{3{,}9.10^{-4}} = 2{,}56.10^{-11} mol/L$

Soit $pH = -\log 2{,}56.10^{-11} = 10{,}6$

(On peut vérifier comme avant que l'avancement lié à l'autoprotolyse est négligeable).

c- pH d'un ampholyte

On dissout de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau. La dissolution du sel est totale :

$$NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)}$$

Soit c_0 la concentration initiale en HCO_3^- : $c_0 = 1{,}00.10^{-2} mol/L$.

HCO_3^- est une espèce amphotère, les deux couples acide-base en jeu sont :

$CO_2,H_2O/HCO_3^-$: $pKa_1 = 6{,}3$ et HCO_3^-/CO_3^{2-} : $pKa_2 = 10{,}3$

→ Déterminer le pH de la solution.

Echelle d'acidité : (en gras les espèces présentes à l'instant initial).

HO-	**H2O**	14
CO3^{2-}	**HCO3-**	10,3
HCO3-	CO2, H2O	6,3
H2O	H3O+	0

On envisage l'équilibre entre la base la plus forte et l'acide la plus forte. Il n'y a pas de RPQ ici, uniquement une RPE.

	$2\,HCO_3^- = CO_2, H_2O + CO_3^{2-}$		
Initial	c_0	0	0
Equilibre	$C_0 - 2x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

L'état d'équilibre final est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre qui fournit l'équation :

$$K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{x_{eq}^2}{(c_0 - 2x_{eq})^2}$$

Ici $K = 10^{-4}$ donc il est légitime de supposer : $c_0 - 2x_{eq} \approx c_0$

Par conséquent : $x_{eq} \approx c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}} = [CO_3^{3-}] = [CO_2]$ et $[HCO_3^-] = c_0$

Dans ces conditions nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant l'une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{h[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}$$

$$pH = pKa_1 + \log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]} = pKa_1 + \log\sqrt{\frac{Ka_1}{Ka_2}}$$

Finalement : $pH=\frac{1}{2}(pKa_1+pKa_2)$

En négligeant toute RPS, le pH d'un solution d'ampholyte ne dépend pas de la concentration de celui-ci.

Application numérique : pH = 8,3.

Vérification des hypothèses : En ne tenant compte que de la Rpe, on a négligé les réactions suivantes

$HCO_3^- + H_2O = CO_2, H_2O + HO^-$ (RPS1) $K_1=\frac{K_e}{K_{A1}}=10^{-14+6,3}=10^{-7,7}$

$HCO_3^- + H_2O = CO_2^{2-} + H_3O^+$ (RPS2) $K_2=K_{A2}=10^{-10,3}$

Calculons l'avancement de la RPS1 à partir de la valeur du pH : $x_1=\frac{K_e}{h}=\frac{10^{-14}}{10}-8,3=10^{-5,7}=2,0.10^{-6}\,mol/L$

Avancement de la RPS2 : $x_2=h=10^{-8,3}=5,0.10^{-9}\,mol/L$

Pour savoir si ces avancements sont négligeables, il convient de déterminer l'avancement de la RPE :

$K=\frac{x_{eq}^2}{(c_0-2x_{eq})^2}=10^{-4}$ → $\sqrt{K}=\frac{x_{eq}}{c_0-2x_{eq}}$ soit $x_{eq}=\frac{\sqrt{K}c_0}{1+2\sqrt{K}}$

Application numérique avec $c_0=1,00.10^{-2}\,mol/L$: $x_{eq}=9,8.10^{-5}\,mol/L$

On voit que l'avancement x_2 est négligeable devant x_{eq}, mais pas l'avancement x_1. On faut donc tenir compte de la réaction RPS1 pour déterminer le pH :

Cet équilibre a pour effet de modifier légèrement la concentration en CO_2 :

$[CO_2, H_2O]=x_{eq}+x_1=11,8.10^{-5}\,mol/L$

Etant donné que x_{eq} et x_1 sont négligeable par rapport à c0, on peut donc toujours assimiler la concentration en HCO_3^- à c^0.

Nouveau calcul du pH : $pH=pK_{A1}+\log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]}\right)$

Application numérique : pH = 8,2 .

La valeur du pH n'est que très peu modifiée par ce deuxième équilibre, ce qui est logique étant donné la constante d'équilibre très faible. Mais la détermination du pH par cette méthode est plus légitime au niveau de la méthode employée.

<u>d- Mélanges d'acides et de bases :</u>

- **Exemple 1** : Dans un litre d'eau à 298K, on introduit 0,15mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15mol d'acétate de sodium CH_3COONa, noté de manière abrégé AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données à 298K : pKa_1 = pKa (H_2S/HS^-) = 7,0 ; pKa_2 = pKa(HS^-/S^{2-}) = 13,0 et pKa_3 = pKa($AcOH/AcO^-$) = 4,8.

Echelle d'acidité et concentrations initiales

HO-	**H2O**	14
S2-	**HS-**	13,0
HS-	H2S	7
AcO-	AcOH	4,8
H2O	**H3O+**	0
Cl-	HCl	directement assimilé à H_3O^+

$H_3O^+ = h_0 = 0{,}15$ mol/L

$[HS^-]_0 = 0{,}10$ mol/L

$[CH_3COOH]_0 = 0{,}15$ mol/L

Réaction prépondérante :

La première réaction prépondérante est par conséquent :

$H_3O^+ + HS^- = H_2O + H_2S$ (RPQ 1) dont la constante d'équilibre est $K°_1 = \frac{1}{K_{A1}} = 10^7$. On peut considérer la réaction comme totale.

Après la RPQ1 : h = 0,10 mol/L ; $[HS^-] = 0$ mol/L et $[H_2S] = 0{,}10$ mol/L.

Nous avons affaire à un nouveau système (système équivalent). La deuxième réaction qui intervient est :

$AcO^- + H_3O^+ = H_2O + AcOH$ (RPQ 2) La constante d'équilibre associée est $K_2 = \frac{1}{K_A} = 10^{4,8}$.

Réaction totale (quantitative) également.

En dressant un tableau d'avancement, on peut établir que à l'issue de la réaction les concentrations sont :
h = 0 mol/L ; [AcO-] = 0,10 mol/L et [AcOH] = 0,05 mol/L

La réaction suivante qui est susceptible de se produire (acide le plus fort avec base la plus forte) est la réaction de l'ion acétate avec l'acide acétique. Cette réaction est un équilibre de contrôle, elle ne modifie en rien la composition du système. On peut donc dire que l'équilibre est atteint et que la composition à l'équilibre est :

[AcO-] = 0,10 mol/L, [AcOH] = 0,05 mol/L et $[H_2S] = 0{,}10$ mol/L

- **Exemple 2** : On mélange 10,0mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium $NaNO_2$, toutes les deux à la concentration de $c_0 = 0{,}10\ mol.L^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.
  Données à 298K : pKa(AcOH/AcO^-) = 4,8, pKa(HNO_2/NO_2^-)=3,2

HO-	**H2O**	14
AcO-	**AcOH**	4,8
NO2-	HNO2	3,2
H2O	H3O+	0

Attention aux volumes pour les concentrations initiales :

$$[NO_2^-] = \frac{0{,}10 \times 6{,}0}{16{,}0} = 3{,}75.10^{-2}\ mol/L$$

$$[AcOH]=\frac{0,10\times 10,0}{16,0}=6,25.10^{-2}\,mol/L$$

Réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort :

	NO2- +	AcOH =	HNO2 +	AcO-
Initial	$3,75.10^{-2}$	$6,25.10^{-2}$	0	0
Équilibre	$3,75.10^{-2}-x_{eq}$	$6,25.10^{-2}-x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

La constante d'équilibre associée à cette réaction est :

$$K=10^{3,2-4,8}=10^{-1,6}=\frac{x_{eq}^2}{(3,75.10^{-2}-x_{eq})(6,25.10^{-2}-x_{eq})}$$

Comme K est inférieure à 1, cette réaction est la RPE qui contrôle l'équilibre.

On doit donc résoudre une équation du second degré :

$$x_{eq}^2(1-K)+x_{eq}K(c_1+c_2)-Kc_1c_2=0$$

$$0,975\,x_{eq}^2+2,512.10^{-3}x_{eq}-5,887.10^{-5}=0$$

On élimine la solution négative. La seule solution acceptable est $x=6,5.10^{-3}\,mol/L$.

La composition du système à l'équilibre est donc :

$$[AcO^-]=[HNO_2]=6,5.10^{-3}\,mol/L$$

$$[NO_2^-]=3,1.10^{-2}\,mol/L$$

$$[AcOH]=5,6.10^{-2}\,mol/L$$

Remarque : le pH est donné par la relation pH = pKa + log (base/acide) pour l'un des deux couples.
Ici pH = 3,8.

La réaction suivante susceptible de se produire est HNO2 avec l'eau, mais la constante d'équilibre est très faible, la quantité de HNO2 très faible donc l'avancement n'est pas significatif.

IV- Solutions tampon :

a- Rappeler ce qu'est une solution tampon.

Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé par un apport extérieur de constituants acido-basiques ou par la dilution.

b- Un solution tampon est généralement réalisée en mélangeant un acide et sa base conjuguée en proportions égales. Quel est le pH imposé par le tampon en fonction du pKa du couple utilisé ?

D'après la relation pH = pKa + log (base/acide) si les concentrations sont égales alors pH = pKa.

Exercice : Régulation du pH sanguin (d'après Concours Centrale-Supélec PSI 2009)

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'un valeur optimale. Ainsi le sang humain constitue un milieu tamponné.. Le pH reste compris dans l'intervalle 7,36-7,44 en temps normal.

1- Le sang est en partie tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^{2-} dont la concentration totale est 0,0280mol/L.

a- Que signifie le terme « tamponné » ?

le terme tamponné signifie que le pH varie peut par ajout d'acide et de bases ou par dilution.

b- Sachant que le pH du sang vaut 7,40, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.

La RPE ici est $H_2CO_3+HCO_3^-=HCO_3^-+H_2CO_3$ qui laisse le milieu invariant. Les concentrations sont donc égales aux concentrations initiales :

$$[HCO_3^-]+[H_2CO_3]=0,028\,mol.L^{-1}$$

et $K_{A1}=\frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}=\frac{[HCO_3^-]10^{-pH}}{[H_2CO_3]}$ → $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=K_{A1}10^{pH}$

Il convient donc de résoudre ce système de deux équations deux inconnues :

$\frac{0,028-[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]}=K_{A1}10^{pH}$ → $[H_2CO_3]=\frac{0,028}{K_{A1}10^{pH}+1}=2,37.10-3\,mol/L$

et $[HCO_3^-]=2,56.10^{-2}\,mol/L$

2- Lors d'un effet physique important, il se forme de l'acide lactique CH_3-CHOH-COOH, noté HB, qui passe dans le sang.

a- Quelle est la réaction prépondérante entre l'acide lactique et les espèces contenues dans le sang ? Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

Réaction prépondérante : celle entre l'acide le plus fort : acide lactique HB et la base la plus forte (ion hydrogénocarbonate) :

$HB+HCO_3^-=H_2CO_3+B^-$

b- Pour un apport de $2,00.10^{-3}$ mol/L d'acide lactique, quelle est la nouvelle valeur du pH du sang ? Cette valeur est-elle compatible avec la vie ?

Détermination de la constante d'équilibre associée à la réaction :

$K=\frac{K_{A3}}{K_{A1}}=10^{2,5}$ On considère que la réaction est quantitative, que l'ion hydrogénocarbonate à totalement compensé l'arrivée d'acide lactique.

	$HB+HCO_3^-=H_2CO_3+B^-$			
Initial	$2,00.10^{-3}$	$2,56.10^{-2}$	$2,37.10^{-3}$	0
Final	ϵ	$2,36.10^{-2}$	$4,37.10^{-3}$	$2,00.10^{-3}$

Calcul du pH : $pH=pKa_1+\log(\frac{[HCO_3]}{[H_2CO_3]})=6,37+\log(\frac{2,36.10^{-3}}{4,37.10^{-3}})=7,1$

-Valeur incompatible avec l'intervalle 7,36-7,44

c- En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès de H_2CO_3 par l'expiration de dioxyde de carbone. Dans ces conditions quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de $2,00.10^{-3}\,mol/L$ d'acide lactique ?

La respiration élimine le surplus de H2CO3 formé, sa concentration revient à 2,37.10^-3 mol/L.

$pH=6,37+\log(\frac{2,36.10^{-2}}{2,37.10^{-3}})=7,37$

Cette valeur de pH est compatible avec le vie.

Données : tous les calculs seront effectués à 37°C, température du corps humain. A cette température on donne : Produit ionique de l'eau : $K_e=2,40.10^{-14}$

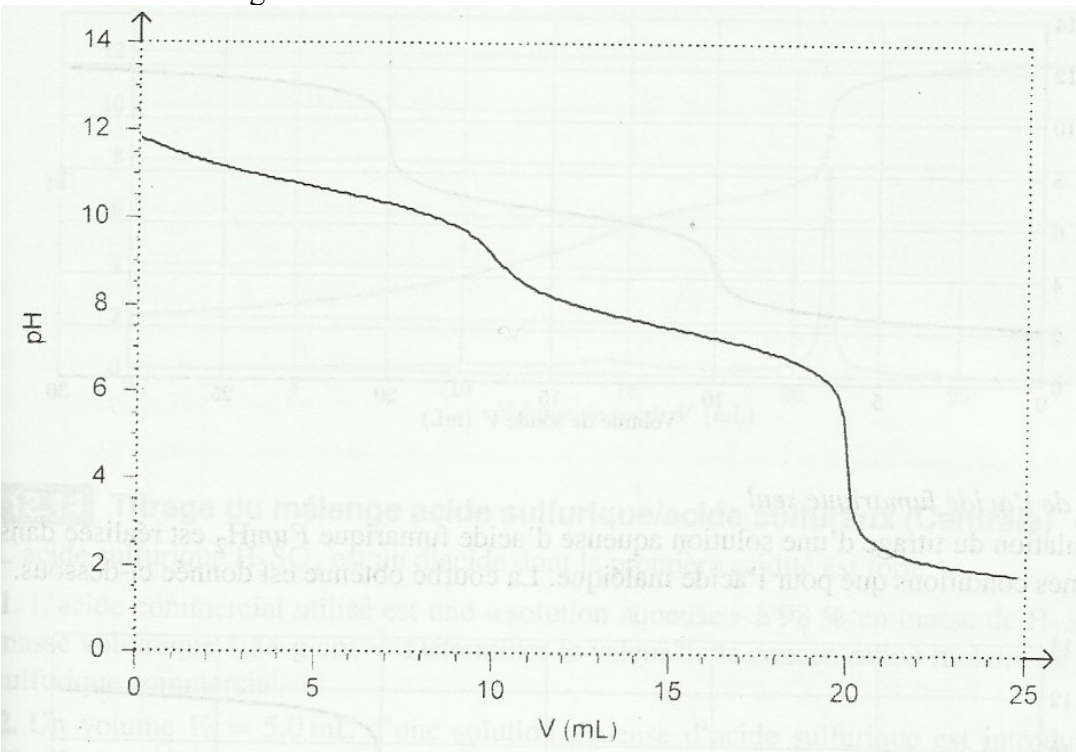
Couples	H_2CO_3/HCO_3^-	HCO_3^-/CO_3^{2-}	HB/B^-
Ka	$K_{A1}=4,30.10^{-7}$	$K_{A2}=5,60.10^{-11}$	$K_A=1,38.10^{-4}$

V- Titrages acido-basiques :

Exercice : Titrage de l'éthylènediamine :

L'éthylènediamine H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 est une dibase. On titre un volume $V_0=10,0\,mL$ d'un solution

d'éthylène diamine de concentration c_0 par un solution d'acide chlorhydrique de concentration c_A = 0,10mol/L. On note V le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pH-métrie et on obtient la courbe de dosage ci-dessous :



1- Justifier l'existence de deux sauts de pH. Lequel convient-il d'exploiter ?

Il existe 2 sauts de pH que l'éthylènediammine est une dibase dont les deux basicités sont titrées de façon successives.

Il convient d'exploiter le deuxième saut de pH qui est plus marqué, la mesure du volume équivalent sera plus précise. $V_{eq2}=20\text{mL}$

2- Écrire les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe.

Premier saut de pH : $H_3O^+ + en = enH^+ + H_2O$

Deuxième saut : $H_3O^+ + enH^+ = enH_2^{2+} + H_2O$

3- Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution.

Au deuxième saut, la quantité d'ions oxonium versé est le double de la quantité d'éthylène diammine initialement présent : $c_A V_{eq2} = 2 c_0 V_0$

$$\rightarrow \quad c_0 = \frac{c_A V_{eq2}}{2 V_0} = 0{,}10\, mol/L$$

4-Comment peut-on retrouver les valeurs de pKa des couples acide-base qui interviennent dans ce titrage ?

Nous utilisons les points de demi-équivalence :

en effet : p $H = pKa + \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right)$

la demi-équivalence, il y a autant de base que d'acide donc $pH_{1/2} = pKa$

A $\frac{V_{eq1}}{2}$: $[en]=[enH^+]$ $\rightarrow$ $pH = pKa([enH^+]/[en]) \approx 10{,}7$

A $\frac{V_{eq2}}{2}$: $[enH^+]=[enH_2^{2+}]$ $\rightarrow$ $pH = pKa(enH_2^{2+}/enH^+) \approx 7{,}6$