

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 1^{RE} ANNÉE

Nathalie Bresson • Anne Guillerand
Avec la collaboration de Christophe Steiner

DUNOD

Avec la collaboration scientifique de Isabelle Ecollan,
Véronique Guilbert et Cédric Carlier

Conception et création de couverture : Dominique Raboin

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--



© Dunod, 2016

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-074927-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de BCPST1. Il est divisé en 33 chapitres qui couvrent l'intégralité du programme de cette première année de BCPST. Chaque chapitre a été pensé pour répondre à des objectifs multiples :

- exposer les notions et les capacités à acquérir,
- rappeler ou préciser les définitions utiles,
- proposer un résumé de cours structuré où sont présentés les fondamentaux exigibles,
- acquérir des méthodes de résolution, dans la partie méthodes à maîtriser,
- tester ses acquis dans l'interro de cours,
- s'entraîner avec des exercices variés, de difficultés croissantes, répondant également aux nouvelles épreuves des concours : activités documentaires et questions ouvertes,
- proposer un corrigé détaillé, correspondant à la rédaction que l'on attend d'un élève.

Deux fiches méthodes, rappelant les acquis de terminale sur les méthodes d'analyse spectroscopique IR et RMN ainsi que sur la nomenclature et les représentations des molécules en chimie organique pourront être consultées à la fin de l'ouvrage.

Ce livre se termine par un lexique qui rassemble les termes définis dans l'ensemble des chapitres proposés.

Ce livre n'aurait jamais vu le jour sans le concours de relecteurs avertis (I. Ecollan, V. Guibert et C. Carlier) qui, par leurs remarques et leurs suggestions, ont permis d'améliorer utilement le contenu de cet ouvrage.

Pour bien utiliser cet ouvrage



■ Ce symbole met en garde vis-à-vis des erreurs classiques à éviter.

Remarque : elle apporte des précisions supplémentaires aussi bien dans le résumé de cours que dans les corrigés des exercices.

* : ce symbole indique un exercice d'une difficulté élevée.

Bonne lecture et bon travail à tous. Chaque pas, si petit soit-il, vous rapproche du but.

Les Auteurs : Nathalie Bresson, Anne Guillerand

Table des matières

Partie 1 Thermodynamique chimique

1	Description d'un système chimique en réaction	7
2	Réactions acido-basiques	23
3	Réactions d'oxydo-réduction	55
4	Application à la chimie analytique	77

Partie 2 Signaux physiques, bilans et transports

5	Signaux physiques	111
6	Phénomènes de transport	133
7	Circuits électriques en régime stationnaire (continu)	159
8	Régimes transitoires du premier ordre	181

Partie 3 Structure de la matière

9	Noyau atomique	209
10	Structure électronique des atomes	231
11	Liaison covalente. Délocalisation et aromaticité	251
12	Interactions de faible énergie	281

Partie 4 Optique géométrique

13	Lois de Descartes	301
14	Lentilles minces	321

Partie 5 Introduction à la chimie organique

15	Stéréochimie	351
----	--------------------	-----

16 Solvant, acido-basicité en chimie organique	375
17 Oxydoréduction en chimie organique	399

Partie 6 Thermodynamique

18 États de la matière	425
19 Éléments de statique des fluides	447
20 Changement d'état d'un corps pur	469
21 Équilibre et transformations d'un système fermé	497
22 Premier principe en système fermé	521
23 Second principe en système fermé	547
24 Machines thermiques	561

Partie 7 Cinétique chimique

25 Vitesse de réaction	585
26 Mécanismes réactionnels	609

Partie 8 Mécanique

27 Cinématique	633
28 Dynamique	655
29 Énergie d'un point matériel	685

Partie 9 Chimie organique réactionnelle

30 Réactions de substitution nucléophile	717
31 Réactions de β -Élimination	739
32 Réactions d'addition électrophile	765
33 Réactions d'addition nucléophile	789

Partie 10 Fiches

Nomenclature et représentations en chimie organique	815
Spectroscopies IR et RMN	821
Lexique	829

Partie 1

Thermodynamique chimique

Description d'un système chimique en réaction

L'essentiel du cours

Introduction :

Un système évolue spontanément vers un état d'équilibre : le système physico-chimique siège d'une réaction chimique quelle qu'elle soit, voit sa composition chimique évoluer. Ce 1^{er} chapitre permet de poser les lois et méthodes d'études des équilibres chimiques.

Ce qu'il faut retenir du chapitre :

Notions	Capacités
Modélisation d'une transformation chimique à l'aide d'une équation de réaction, nombres stoechiométriques.	
Avancement de réaction, avancement volumique, degré ou taux d'avancement.	Remplir un tableau d'avancement.
Réaction totale, réactif limitant.	Déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant.
Activité d'une espèce physicochimique. Quotient de réaction.	Écrire un quotient de réaction pour différents types de système.
Réaction équilibrée. Critère d'équilibre, critère d'évolution spontanée.	Calculer des constantes standard d'équilibre à partir d'autres constantes standard d'équilibre. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système. Déterminer l'avancement à l'équilibre dans le cas des systèmes homogènes.

Définitions

- Un **constituant chimique** est une association d'éléments chimiques représenté par une formule chimique (ex : NaCl).
- Un **constituant physico-chimique** est un constituant chimique dans un état physique ou d'agrégation bien spécifique (ex : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{C}_{(\text{graphite})}$)

Définitions (suite)

- Un **système physico-chimique** correspond à un ensemble de constituants physico-chimiques susceptibles d'évoluer par des transformations physiques (changement d'état) ou chimiques (réactions chimiques). Ce système est supposé fermé **sans échange de matière** avec le milieu extérieur.
- Une **transformation chimique** est une transformation qui, à partir d'espèces physico-chimiques appelées réactifs, conduit à la formation de nouvelles espèces physico-chimiques, appelées produits.
- Une **réaction chimique** traduit au niveau macroscopique les transformations subies par les constituants physico-chimiques au niveau microscopique.
- Le **bilan de matière** est décrit par une **équation de réaction**, faisant intervenir des **nombre stœchiométriques** pour assurer la conservation de chacun des éléments chimiques.
- Le **sens direct** dans l'équation de réaction correspond à la formation des produits à partir des réactifs et le **sens indirect** (ou retour) correspond à la formation des réactifs à partir des produits.

■ 1 Activité d'un constituant physico-chimique

Activité

L'**activité** d'un constituant physico-chimique A_j , notée a_j , est une grandeur intensive, sans dimension, caractéristique du comportement de A_j dans le système. L'expression de a_j dépend de l'état physico-chimique de A_j .

État physico-chimique	Grandeur caractéristique	Expression de a_i
$A_{(aq)}$, espèce en solution aqueuse diluée	$[A]$ concentration molaire en mol.L^{-1}	$a = \frac{[A]}{C^\circ}$
Espèce solide $A_{(s)}$ ou liquide $A_{(l)}$, seule dans sa phase ou non miscible à d'autres phases solides ou liquides	-	$a = 1$
$A_{(g)}$, espèce gazeuse, assimilée à un gaz parfait	p_A , pression partielle de l'espèce A dans le mélange, exprimée en bar	$a = \frac{p_A}{P^\circ}$
$A_{(l)}$, solvant de la réaction	-	$a = 1$

Remarques :

- C° est une concentration de référence appelée concentration standard égale à 1 mol.L^{-1} , P° est une pression de référence appelée pression standard égale à 1 bar.
- L'expression de l'activité d'une espèce dissoute est valable uniquement en solution diluée ($[A] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).
- La pression partielle sera définie dans le chapitre 19.
- La notion de grandeur intensive sera définie dans le chapitre 6.

■ 2 Avancement d'une réaction chimique

- Soit l'équation de réaction suivante $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$,
- Soit $n_{A,i}$, $n_{B,i}$, $n_{C,i}$ et $n_{D,i}$ les quantités de matière à l'état initial (*EI*) des réactifs et des produits, l'indice « i » signifiant « à l'état initial »,
- Soit n_A , n_B , n_C et n_D les quantités de matière pour un état intermédiaire du système physico-chimique, en évolution dans le sens direct.

Avancement molaire

L'avancement molaire ξ (ksi) du système en évolution est défini par les relations suivantes dans le cas choisi, il s'exprime en mol :

$$\xi = -\frac{n_A - n_{A,i}}{\alpha} = -\frac{n_B - n_{B,i}}{\beta} = \frac{n_C - n_{C,i}}{\gamma} = \frac{n_D - n_{D,i}}{\delta}$$

- Quand le système a cessé d'évoluer, l'état final (*EF*) est atteint ; ξ est alors égal à l'**avancement final** ξ_f .
- Si à l'état final, un des réactifs a entièrement été consommé, ξ_f est égal à l'**avancement maximal** ξ_{\max} .
- Le **degré ou taux d'avancement** τ est défini par $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$.

Tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement molaire**, associé à une équation de réaction traduit l'évolution des quantités de matière au fur et à mesure que la réaction chimique a lieu (on suppose que le système évolue dans le sens direct) ; pour l'équation de réaction considérée, il est représenté ci-après :

	αA	$+$	βB	$=$	γC	$+$	δD
<i>EI</i>	$n_{A,i}$		$n_{B,i}$		$n_{C,i}$		$n_{D,i}$
<i>EF</i>	$n_{A,i} - \alpha \xi_f$		$n_{B,i} - \beta \xi_f$		$n_{C,i} + \gamma \xi_f$		$n_{D,i} + \delta \xi_f$

Lorsque la transformation se réalise à volume constant, on utilise de préférence l'**avancement volumique** x défini par $x = \frac{\xi}{V}$; on réalise alors un tableau d'avancement volumique.



- Ne pas confondre avancement final ξ_f et avancement maximal ξ_{\max} .
- Les quantités de matière à l'état initial sont indépendantes des nombres stœchiométriques.

■ 3 Sens d'évolution et équilibre d'un système physicochimique

Quotient de réaction $Q_r(\xi)$

Le quotient de réaction $Q_r(\xi)$, est une grandeur sans dimension, définie à chaque instant pour l'équation de réaction $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ par :

$$Q_r(\xi) = \frac{(a_C(\xi))^\gamma (a_D(\xi))^\delta}{(a_A(\xi))^\alpha (a_B(\xi))^\beta}$$

Équilibre

Le système évolue spontanément jusqu'à atteindre un état d'équilibre : l'avancement final ξ_f cessant d'évoluer correspond à l'**avancement à l'équilibre** ξ_{eq} différent de ξ_{max} . Le quotient de réaction $Q_r(\xi_f = \xi_{\text{eq}})$ vérifie la loi suivante :

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ(T)$$

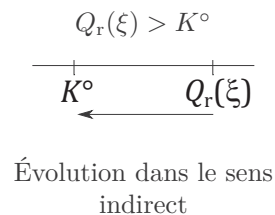
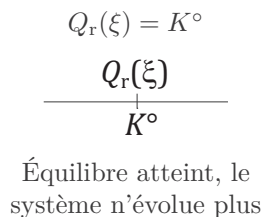
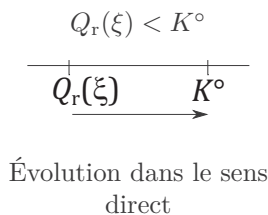
avec K° la constante d'équilibre de la réaction, grandeur sans dimension ne dépendant que de la température.



$K^\circ(T)$ ne dépend que de la température T et de la réaction étudiée et non des conditions initiales.

Détermination du sens d'évolution

Il est possible de prévoir le sens d'évolution d'un système à un instant quelconque en comparant le quotient de réaction $Q_r(\xi)$ à $K^\circ(T)$. Trois situations sont envisageables :



Remarque : en présence d'une phase solide, l'état d'équilibre n'est atteint que si la phase solide est encore présente à l'équilibre. Sinon, le système est dit « en rupture d'équilibre » : le système a évolué jusqu'à la disparition totale d'un des constituants solides (cf. programme 2nde année).

■ 4 Réaction totale ou limitée

Réaction totale / quantitative

Il y a existence d'un réactif limitant, dont la disparition provoque l'arrêt de la réaction. Pour ce réactif limitant, $n_f = 0$ mol. A l'état final, $\xi_f = \xi_{\max}$.

On peut remplacer le signe « = » de l'équation de réaction par une simple flèche « \rightarrow ».

Réaction limitée / équilibrée

Lorsque la réaction s'arrête, le système est composé à la fois de réactifs et de produits, il est donc le siège d'un état d'équilibre chimique. A l'état final, $\xi_f = \xi_{\text{eq}} < \xi_{\max}$.

On peut remplacer le signe « = » de l'équation de réaction par une double flèche « \rightleftharpoons ».

Remarques :

- A l'équilibre, les quantités de matière restent macroscopiquement constantes.
- Si $K^\circ > 1$, la réaction est dite **thermodynamiquement favorisée**,
- Si $K^\circ < 1$, la réaction est dite **thermodynamiquement défavorisée**.
- Pour les systèmes homogènes, l'équilibre est toujours atteint, une réaction ne peut être rigoureusement totale que dans le cas de systèmes hétérogènes.

Réaction quasi-totale (très avancée)

A l'équilibre, l'avancement ξ_f peut être très proche, voire égal aux arrondis de calcul près, à ξ_{\max} , la réaction est dite **quasi-totale**, une des espèces réactives est alors quasiment entièrement consommée.

■ 5 Combinaison linéaire d'équations de réaction

Une équation de réaction (1) est combinaison linéaire des équations de réaction (2) et (3) s'il est possible d'écrire : (1) = $a \times$ (2) + $b \times$ (3) avec a et b , deux nombres réels.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre K_1° s'exprime en fonction des constantes d'équilibre K_2° et K_3° selon la relation suivante :

$$K_1^\circ = (K_2^\circ)^a \times (K_3^\circ)^b$$

Les méthodes à maîtriser

Méthode 1.1 : Déterminer un sens d'évolution d'un système chimique

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction considérée.
2. Exprimer le quotient de réaction Q_r pour l'état initial (EI) et faire l'application numérique.
3. Comparer la valeur de Q_r à celle de la constante d'équilibre K° et conclure.



Voir exercices 1.1, 1.2 et 1.3

Méthode 1.2 : Déterminer l'avancement d'un système chimique à l'équilibre

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction considérée.
2. Déterminer le quotient de réaction Q_r , pour l' EI et en déduire les sens d'évolution du système chimique.
3. Réaliser un tableau d'avancement :
 - molaire ξ , si au moins une des espèces est à l'état solide ou à l'état gazeux,
 - volumique x , si toutes les espèces (excepté le solvant) sont dissoutes à volume constant.
4. Exprimer le quotient de réaction Q_r à l'équilibre en fonction des activités des différentes espèces à l'équilibre, puis en fonction de l'avancement molaire ou volumique à l'équilibre.
5. Écrire la condition à l'équilibre $Q_r(\xi_{eq} \text{ ou } x_{eq}) = K^\circ$ et résoudre l'équation d'inconnue ξ_{eq} ou x_{eq} .



Voir exercices 1.1, 1.2 et 1.3

Méthode 1.3 : Résolution dans le cas d'une évolution dans le sens indirect

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction inverse de celle proposée de constante d'équilibre K° .
2. Exprimer la constante d'équilibre $K^{\circ'}$ de cette réaction, inverse de celle proposée : $K^{\circ'} = 1/K^\circ$.
3. Reprendre la méthode 2 pour cette nouvelle réaction.

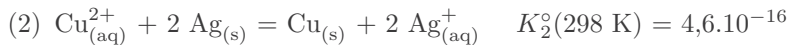
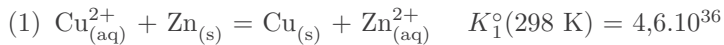


Voir exercice 1.1

Interro de cours

1. Au printemps, le débit des rivières de montagne augmente du fait de la fonte des neiges : la fusion de la glace est-elle une transformation chimique ?
2. Pour préparer un sérum physiologique à 0,9%, on introduit une masse de 9 g de NaCl dans un 1 L d'eau, le chlorure de sodium se dissout entièrement ; pour conserver les anchois, on prépare dans un bocal, une solution aqueuse salée et saturée, un dépôt de sel solide est visible au fond du bocal. Quelle situation correspond à un état d'équilibre ?

3. On considère les deux réactions d'équations suivantes :



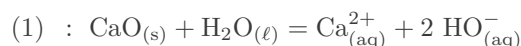
Laquelle peut-on qualifier de thermodynamiquement favorisée ? Laquelle est thermodynamiquement défavorisée ?

4. À température ambiante, la synthèse du monoxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{(\text{g})}$ à partir du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et de carbone graphite $\text{C}_{(\text{graphite})}$ est thermodynamiquement défavorisée. En est-il de même à une température plus élevée ?
5. L'équilibre précédent constitue-t-il un équilibre homogène ou hétérogène ? L'équation de la réaction s'écrit $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{g})}$, comment écrit-on son quotient de réaction ?
6. On considère la réaction en solution aqueuse dont le tableau d'avancement volumique est le suivant ; le compléter en fonction des données :

$$2 \text{MnO}_{4(\text{aq})}^- + 10 \text{Cl}_{(\text{aq})}^- + 16 \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 5 \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 24 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

<i>EI</i>	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$	$C_{i,3}$	$C_{i,4}$	0	...
<i>EF</i>

7. Est-il possible de réaliser un tableau d'avancement volumique lorsque le volume du système physico-chimique varie au cours de la réaction ?
8. Donner l'expression de l'activité des constituants physico-chimiques suivants :
 - (1) les ions chlorure $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ à la concentration molaire C ;
 - (2) le diazote $\text{N}_{2(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait, à la pression partielle p_{N_2} dans l'air.
9. On considère la réaction chimique entre la chaux vive et l'eau, d'équation suivante et de constante d'équilibre K° :

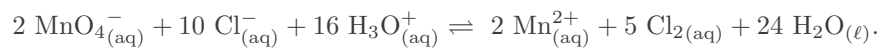


Cette réaction est une combinaison linéaire des deux réactions d'équation suivantes :

(2) : $\text{CaO}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ = \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	K_1°
(3) : $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	K_2°

Comment obtenir (1) en combinant (2) et (3) ? Etablir l'expression de la constante d'équilibre K° en fonction de K_1° et K_2° .

10. Exprimer le quotient de réaction à l'état initial pour la réaction associée à l'équation suivante :



La constante d'équilibre associée est égale à $K^\circ(298 \text{ K}) = 2,65 \cdot 10^{25}$ et les conditions initiales sont les suivantes :

Espèce chimique	MnO_4^-	Cl^-	H_3O^+	Cl_2	Mn^{2+}
Concentration initiale (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Dans quel sens évolue le système ?

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 1.1

Le glucose en solution aqueuse existe sous deux formes anomères, le glucose α , G_α , et le glucose β , G_β , donnant lieu à l'équilibre chimique suivant : $G_\alpha(aq) \rightleftharpoons G_\beta(aq)$ de constante d'équilibre $K^\circ(293\text{ K}) = 1,6$. On considère les états initiaux suivants :

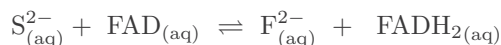
	Etat initial 1	Etat initial 2	Etat initial 3
$[G_\alpha]_i = C_{i,\alpha}$ (mol.L ⁻¹)	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$[G_\beta]_i = C_{i,\beta}$ (mol.L ⁻¹)	0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

1. Étudier l'évolution du système chimique dans les trois cas proposés.
2. Déterminer les concentrations des deux anomères à l'équilibre pour les trois cas proposés.

Exercices classiques

Exercice 1.2 Cycle de Krebs

Dans le cycle de Krebs, l'ion succinate noté S^{2-} de formule ($^-O_2C - CH_2 - CH_2 - CO_2^-$) est oxydé en ion fumarate F^{2-} ($^-O_2C - CH = CH - CO_2^-$) par la coenzyme FAD selon l'équation de réaction suivante :



Sa constante d'équilibre $K^\circ(310\text{ K}) = 1,0$ et les espèces présentes à l'état initial sont :

$$[S^{2-}]_i = C_{i,1} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}, \quad [FAD]_i = C_{i,2} = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}$$

Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre.

Exercice 1.3 Equilibre chimique dans un milieu tamponné *

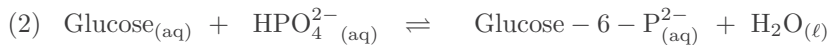
L'adénosine triphosphate (ATP^{4-}) est essentielle dans le métabolisme humain en particulier dans le métabolisme énergétique. Elle est transformée en adénosine diphosphate (ADP^{3-}) lors de couplages, avec des réactions difficilement réalisables spontanément dans des conditions biologiques sans intervention de couplage. Dans un premier temps, on s'intéresse uniquement à la réaction d'hydrolyse de l'ion ATP^{4-} dont l'équation de réaction (1) est :



Sa constante d'équilibre $K_1^o(310\text{ K}) = 1,4 \cdot 10^{-2}$, le milieu est tamponné à une valeur de $\text{pH} = 7$ et les concentrations initiales considérées sont les suivantes :

Espèce chimique	ATP^{4-}	ADP^{3-}	HPO_4^{2-}
Concentration initiale (en $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$)	2,50	0,25	2,50

1. En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on attendre ? Justifier.
2. Calculer les concentrations molaires volumiques à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction (1). On fera une résolution numérique. Que peut-on en conclure ? Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K_1^o ? Commenter brièvement.
3. La première étape de la transformation du glucose en glycogène stocké dans le foie se réalise suivant l'équation de réaction (2) :



Sa constante d'équilibre $K_2^o(310\text{ K}) = 4,7 \cdot 10^{-3}$ et les concentrations initiales considérées sont les suivantes :

Espèce chimique	Glucose	Glucose-6-P ²⁻	HPO_4^{2-}
Concentration initiale (en $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$)	500,0	1,0	250

En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on attendre ? Conclure sur la possibilité de stocker le glucose en glycogène en ne considérant que la seule réaction (2).

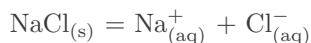
4. On considère maintenant la réaction (3), dont l'équation de réaction est la somme des équations de réactions précédentes (1) et (2) ; en considérant les mêmes concentrations initiales que précédemment, étudier l'évolution spontanée de ce système. Conclure en expliquant pourquoi les réactions (1) et (2) sont dites couplées.

Corrections

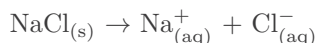
Interro de cours

1. La fusion de la glace n'est pas une transformation chimique, mais une transformation physique ; en effet, le constituant chimique reste le même, c'est l'eau, par contre, il y a changement d'état physique et passage de l'eau solide à l'eau liquide.

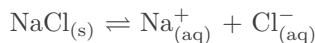
2. La réaction de dissolution du chlorure de sodium se traduit par l'équation de réaction suivante :



Dans la première situation, le chlorure de sodium solide s'est entièrement dissout dans l'eau, il n'existe donc pas d'état d'équilibre entre le solide et les ions sodium et le chlorure en solution ; l'équation de réaction traduisant la transformation est ainsi totale :



Dans la seconde situation, du chlorure de sodium solide est présent au fond du bocal, il existe donc un état d'équilibre entre le solide et les ions sodium ; l'équation de réaction traduisant la transformation est ainsi équilibrée :



Remarque : pour la solution de sérum physiologique, l'équilibre chimique n'est en fait pas atteint car la quantité de chlorure de sodium introduite est insuffisante.

3. Pour la réaction (1), $K_1^\circ(298 \text{ K}) > 1$, elle est donc thermodynamiquement favorisée. Pour la réaction (2), $K_1^\circ(298 \text{ K}) < 1$, elle est donc thermodynamiquement défavorisée.

4. La valeur de la constante d'équilibre pour une réaction donnée dépend de la température ; d'après l'énoncé, pour la réaction considérée, $K^\circ(T_{\text{ambient}}) < 1$; à une température $T' > T_{\text{ambient}}$ deux situations sont envisageables :

- $K^\circ(T') < 1$, la réaction est thermodynamiquement défavorisée,
- $K^\circ(T') > 1$, la réaction est thermodynamiquement favorisée

Remarque : pour des températures supérieures à environ $720 \text{ }^\circ\text{C}$, la réaction considérée devient thermodynamiquement favorisée ; cette situation se rencontre dans les hauts fourneaux où l'oxyde de fer est réduit par le charbon en fonte (fer).

5. L'équilibre précédent fait intervenir deux phases, un solide, le carbone graphite et un mélange gazeux, l'équilibre considéré est donc hétérogène. Le quotient de réaction de l'équilibre s'écrit :

$$Q_r = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \times 1}$$

6. On introduit pour compléter le tableau d'avancement, l'avancement volumique x_f .

	$2 \text{ MnO}_{4(aq)}^- + 10 \text{ Cl}_{(aq)}^- + 16 \text{ H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Mn}_{(aq)}^{2+} + 5 \text{ Cl}_{2(aq)} + 24 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$					
<i>EI</i>	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$	$C_{i,3}$	$C_{i,4}$	0	excès
<i>EF</i>	$C_{i,1}-2x_f$	$C_{i,2}-10x_f$	$C_{i,3}-16x_f$	$C_{i,4}+2x_f$	$5x_f$	excès



- Il ne faut pas oublier de tenir compte des nombres stoechiométriques,
- L'eau est le solvant, on indique donc simplement « excès » dans le tableau d'avancement qu'il soit molaire ou volumique.

7. Un tableau d'avancement volumique n'est pas réalisable lorsque le volume du système varie au cours de la réaction.

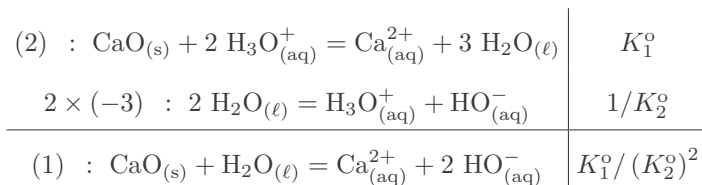
8. On utilise les définitions données dans le tableau :

(1) les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ sont en solution aqueuse et dans l'hypothèse de la solution aqueuse

$$\text{infinitement diluée, on peut écrire : } a_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]}{C^0} = \frac{C}{C^0}.$$

(2) le diazote $\text{N}_{2(\text{g})}$ est considéré comme un gaz parfait, d'où : $a_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{N}_2}}{P^0}$.

9. On combine linéairement les équations de réaction (1) = (2) - 2 × (3) :



10. Le quotient de réaction Q_r pour l'état initial est le suivant :

$$\begin{aligned} Q_r(x=0) &= \frac{(a_{\text{Mn}^{2+}})^2 (a_{\text{Cl}_2})^5 (a_{\text{H}_2\text{O}})^{24}}{(a_{\text{MnO}_4^-})^2 (a_{\text{Cl}^-})^{10} (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^{16}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_i^2 [\text{Cl}_2]_i^5 \times 1^{24} \times C^{\circ 2}}{[\text{MnO}_4^-]_i^2 [\text{Cl}^-]_i^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_i^{16}} \\ &= \frac{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \times (2,5 \cdot 10^{-4})^5 \times 1^{24} \times 1^2}{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \times (2,5 \cdot 10^{-2})^{10} \times (1,0 \cdot 10^{-2})^{16}} = 1,0 \cdot 10^{30} \end{aligned}$$

Il apparaît que $Q_r > K^\circ$, la réaction évolue donc dans le sens indirect.

Exercice 1.1

1. D'après l'équation de la réaction, $\text{G}_{\alpha(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{G}_{\beta(\text{aq})}$, on en déduit l'expression du quotient de réaction Q_r pour l'état initial, $Q_r = \frac{[\text{G}_{\beta}]_i}{[\text{G}_{\alpha}]_i}$, ainsi :

	État initial 1	État initial 2	État initial 3
Q_r	0	0,500	2,00
Sens d'évolution	$Q_r < K^\circ$ déplacement sens direct	$Q_r < K^\circ$ déplacement sens direct	$Q_r > K^\circ$ déplacement sens indirect

2. D'après les résultats de la question 1, on peut réaliser le tableau d'avancement volumique suivant :

	$G_{\alpha} \text{ (aq)} \rightleftharpoons G_{\beta} \text{ (aq)}$	
<i>EI</i>	$C_{i,\alpha}$	$C_{i,\beta}$
<i>EF</i>	$C_{i,\alpha} - x_f$	$C_{i,\beta} + x_f$

A l'équilibre :

$$K^{\circ} = \frac{[G_{\beta}]_{\text{eq}}}{[G_{\alpha}]_{\text{eq}}} \text{ d'où } K^{\circ} = \frac{C_{i,\beta} + x_f}{C_{i,\alpha} - x_f}$$

On obtient ainsi :

$$x_f = \frac{K^{\circ} C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^{\circ}}, [G_{\beta}]_{\text{eq}} = C_{i,\beta} + \frac{K^{\circ} C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^{\circ}}, [G_{\alpha}]_{\text{eq}} = C_{i,\alpha} - \frac{K^{\circ} C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^{\circ}}$$

	$x \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[G_{\alpha}]_{\text{eq}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[G_{\beta}]_{\text{eq}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
Etat initial 1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
Etat initial 2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$

Pour le dernier cas, considérons la réaction inverse de celle proposée :

	$G_{\beta} \text{ (aq)} \rightleftharpoons G_{\alpha} \text{ (aq)}$	
<i>EI</i>	$C_{i,\beta}$	$C_{i,\alpha}$
<i>EF</i>	$C_{i,\beta} - x_f$	$C_{i,\alpha} + x_f$

A l'équilibre :

$$K^{\circ'} = \frac{[G_{\alpha}]_{\text{eq}}}{[G_{\beta}]_{\text{eq}}} \text{ d'où } K^{\circ'} = \frac{C_{i,\alpha} + x_f}{C_{i,\beta} - x_f} \text{ avec } K^{\circ'} = \frac{1}{K^{\circ}}$$

On obtient ainsi :

$$x_f = \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}, [G_{\beta}]_{\text{eq}} = C_{i,\beta} + \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}, [G_{\alpha}]_{\text{eq}} = C_{i,\alpha} - \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}$$

$$x_f = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [G_{\beta}]_{\text{eq}} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [G_{\alpha}]_{\text{eq}} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 1.2 Cycle de Krebs

Représentons un tableau d'avancement pour la réaction considérée :

	$S_{\text{(aq)}}^{2-}$	+	$FAD_{\text{(aq)}}$	\rightleftharpoons	$F_{\text{(aq)}}^{2-}$	+	$FADH_{2\text{(aq)}}$
<i>EI</i>	$C_{i,1}$		$C_{i,2}$		0		0
<i>EF</i>	$C_{i,1} - x_f$		$C_{i,2} - x_f$		x_f		x_f

A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{F}^{2-}]_{\text{eq}}[\text{FADH}_2]_{\text{eq}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}[\text{FAD}]_{\text{eq}}} \quad \text{d'où} \quad K^\circ = \frac{x_f^2}{(C_{i,1} - x_f)(C_{i,2} - x_f)}$$

On développe et l'on obtient l'équation du 2nd degré suivante :

$$(1 - K^\circ) x_f^2 + K^\circ (C_{i,1} + C_{i,2}) x_f - K^\circ C_{i,1} C_{i,2} = 0$$

On remplace par les valeurs numériques et on obtient :

$$x_f = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{F}^{2-}]_{\text{eq}} &= 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{FADH}_2]_{\text{eq}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{FAD}]_{\text{eq}} = 13,3 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 1.3 Équilibre chimique en milieu biologique tamponné *

1. Les conditions sont biologiques, le milieu est tamponné à une valeur de $\text{pH} = 7$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-\text{pH}} = 1.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à tout instant.

On doit calculer le quotient de réaction pour l'état initial :

$$Q_r(x=0) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i [\text{HPO}_4^{2-}]_i [\text{ADP}^{3-}]_i}{[\text{ATP}^{4-}]_i C^{\circ 2}}$$

$$Q_r(x=0) = \frac{1.10^{-7} \times 2,50 \cdot 10^{-3} \times 0,25 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-3} \times 1} = 2,5 \cdot 10^{-11} < K_1^\circ$$

La transformation se déroule donc dans le sens direct, sens de consommation de l'ion ATP^{4-} .

2. Réalisons un tableau d'avancement volumique :

	$\text{ATP}_{(\text{aq})}^{4-}$	+	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	\rightleftharpoons	$\text{ADP}_{(\text{aq})}^{3-}$	+	$\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
<i>EI</i>	$2,50 \cdot 10^{-3}$		excès		$0,25 \cdot 10^{-3}$		$2,50 \cdot 10^{-3}$		1.10^{-7}
<i>EF</i>	$2,50 \cdot 10^{-3} - x_f$		excès		$0,25 \cdot 10^{-3} + x_f$		$2,50 \cdot 10^{-3} + x_f$		1.10^{-7}

A l'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} [\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} C^{\circ 2}}$$

D'où :

$$1,4 \cdot 10^{-2} = \frac{1.10^{-7} \times (2,50 \cdot 10^{-3} + x_f)(0,25 \cdot 10^{-3} + x_f)}{(2,50 \cdot 10^{-3} - x_f) \times 1^2}$$

On développe et on obtient l'équation du second degré suivante :

$$x_f^2 + (2,75 \cdot 10^{-3} + 1,4 \cdot 10^5) x_f + (6,25 \cdot 10^{-7} - 3,5 \cdot 10^2) = 0$$

L'unique solution acceptable est la solution positive :

$$x_f = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à l'arrondi près de la calculatrice}$$

L'avancement $x_f \approx x_{\max}$, la transformation est quasi-totale.

Montrons que la concentration en réactif limitant, ATP^{4-} est très proche de zéro.

$$\text{On a : } [\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}[\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}}}{K_1^\circ C^\circ{}^2}$$

Or à l'équilibre d'après les résultats précédents :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où :

$$[\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} = \frac{1,10 \cdot 10^{-7} \times 5,00 \cdot 10^{-3} \times 2,75 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-2} \times 1^2} = 9,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

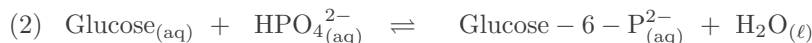
Cette situation n'était pas prévisible au vu de la constante, cependant ceci est lié au fait que le système est tamponné à une valeur de pH égale à 7.

3. On doit calculer le quotient de réaction pour l'état initial : $Q_r(x=0) = \frac{[\text{Glucose} - 6 - \text{P}^{2-}]_i C^\circ}{[\text{HPO}_4^{2-}]_i [\text{Glucose}]_i}$

$$Q_r(x=0) = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \times 1}{250,0 \cdot 10^{-5} \times 500,0 \cdot 10^{-5}} = 0,80 > K_2^\circ$$

La transformation ne peut donc pas se dérouler dans le sens direct, sens de transformation du glucose en glycogène. Le stockage du glycogène selon l'unique réaction (2) n'est donc pas possible.

4. Écrivons l'équation de la réaction (3) :



Calculons dans un premier temps la constante d'équilibre de la réaction (3) :

$$(3) = (1) + (2) \text{ d'où } K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ = 1,4 \cdot 10^{-2} \times 4,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-5}$$

Calculons le quotient de réaction pour l'état initial :

$$Q_r(x=0) = \frac{[\text{Glucose} - 6 - \text{P}^{2-}]_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i [\text{ADP}^{3-}]_i}{[\text{ATP}^{4-}]_i [\text{Glucose}]_i C^\circ}$$

$$Q_r(x=0) = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \times 1,10 \cdot 10^{-7} \times 0,25 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-3} \times 500,0 \cdot 10^{-5} \times 1} = 2,0 \cdot 10^{-11} < K_3^\circ$$

Le système évolue dans le sens direct. Les réactions (1) et (2) sont dites couplées, car la combinaison des réactions permet la réalisation de la première étape de la transformation du glucose en glycogène ; sans la réaction (1), cette première étape est impossible.

Réactions acido-basiques

L'essentiel du cours

Introduction

Les réactions acido-basiques selon la théorie de Brønsted, se révèlent d'une importance majeure aussi bien en chimie minérale, en chimie organique et en biochimie ; ainsi, un organisme vivant ne peut survivre que dans des domaines limités de pH. Apprendre à calculer une valeur de pH en fonction des espèces acido-basiques introduites dans un milieu donné et apprendre à déterminer les espèces chimiques prédominantes à une valeur de pH imposée constituent les priorités exposées dans ce chapitre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Couple acide-base, couples de l'eau, ampholyte.	Savoir écrire une réaction acide-base.
Constante d'acidité K_a , de basicité K_b , pK_a , acide fort, base forte, acide faible, base faible.	Comparer la force des acides et des bases.
pH, courbes de distribution, diagramme de prédominance simple et à 10%.	Tracer des diagrammes de prédominance. Exploiter un diagramme de courbes de distribution.
Propriétés acido-basiques des acides α -aminés.	Décrire le comportement d'un acide aminé en fonction du pH.
Réaction prépondérante, solution équivalente.	Utiliser la notion de solution équivalente pour simplifier le système. Identifier la réaction prépondérante à partir de la composition de la solution. Utiliser la méthode de la réaction prépondérante pour calculer le pH d'une solution et les concentrations des espèces majoritaires à l'équilibre (dans des cas simples et réalistes : une unique réaction prépondérante).
Formules de calcul de pH classiques et leurs limites d'utilisation : acide ou base forts dans l'eau, acide ou base faibles dans l'eau, ampholyte.	Établir l'expression littérale du pH en fonction de la concentration initiale. Utiliser directement les formules de pH. Vérifier les hypothèses simplificatrices.

Définitions

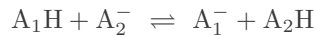
- Une espèce chimique possédant une liaison $X - H$ polarisée (X étant plus électronégatif que H) est capable de **céder** un proton, H^+ ; elle est appelée **acide** et notée AH comme HCl , CH_3COOH .
- Une espèce chimique possédant un doublet non liant est capable de **capter** un proton H^+ ; elle est appelée **base** et notée A^- comme HO^- , CH_3COO^- .
- Un **polyacide** est une espèce capable de céder plusieurs protons comme le diacide AH_2 , (ex. H_2SO_4).
- Une **polybase** est une espèce capable de capter plusieurs protons comme la dibase A^{2-} (ex. CO_3^{2-}).
- Un **ampholyte** est une espèce pouvant jouer le rôle à la fois d'acide et de base comme l'eau.

■ 1 Couples acido-basiques, réaction acido-basique

À tout acide AH correspond une base A^- dite conjuguée (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constitue un **couple acido-basique** noté AH/A^- . Une demi-équation acido-basique, traduit l'échange formel de proton H^+ entre les deux :



Une réaction acido-basique correspond à un **échange de proton** entre l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- et la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- selon l'équation de réaction :

**■ 2 Constantes d'équilibre acido-basiques en solution aqueuse**

a) Réactions des acides et des bases avec l'eau

Constante d'acidité d'un couple : K_a

On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide AH dans l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

On définit le pK_a du couple : $pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^o}$$

Constante de basicité d'un couple : K_b

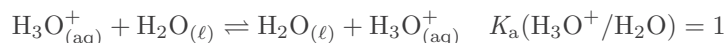
On appelle **constante de basicité** K_b d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction de protonation de la base A^- dans l'eau : $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

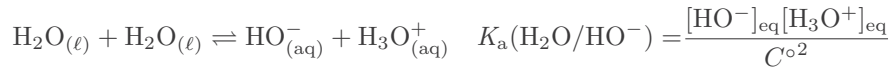
On définit le pK_b du couple : $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

$$K_b = \frac{[AH]_{eq}[HO^-]_{eq}}{[A^-]_{eq}C^o}$$

b) Les couples de l'eau

L'eau est un ampholyte. C'est l'acide du couple H_2O/HO^- et la base du couple H_3O^+/H_2O . Les deux équations définissant les constantes d'acidité sont les suivantes :





Produit ionique de l'eau : K_e

La réaction de l'eau sur elle-même est appelée réaction d'**autoprotolyse de l'eau**, sa constante d'équilibre est notée K_e et est appelé **produit ionique de l'eau**.

On définit $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}}$$

$$K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Relation entre la constante d'acidité et la constante de basicité d'un couple acido-basique

$$K_a \times K_b = K_e \quad \text{et} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$

■ 3 Forces d'un acide et d'une base dans l'eau

a) Classement des acides et des bases

Un acide $\mathbf{A}_1\mathbf{H}$ est dit **plus fort** qu'un acide $\mathbf{A}_2\mathbf{H}$, lorsqu'à concentration égale, sa réaction de dissociation dans l'eau est plus avancée, soit : $K_{a1} > K_{a2} \Leftrightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$.

Une base \mathbf{A}_1^- est dite **plus forte** qu'une base \mathbf{A}_2^- , lorsqu'à concentration égale, sa réaction de protonation dans l'eau est plus avancée, soit : $K_{b1} > K_{b2}$, ce qui implique $K_{a1} < K_{a2} \Leftrightarrow \text{p}K_{a1} > \text{p}K_{a2}$.

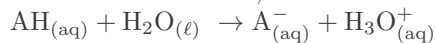
b) Notion d'acide/base faible et d'acide/base fort(e)

Acide fort et base forte

L'acide \mathbf{AH} est dit **fort** dans l'eau s'il est plus fort que H_3O^+ :

$$\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$$

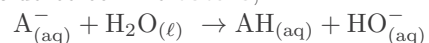
Sa réaction de dissociation avec l'eau est considérée comme **totale**,



La base \mathbf{A}^- est dit **forte** dans l'eau si elle est plus forte que HO^- :

$$\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) > \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$$

Sa réaction de protonation avec l'eau est considérée comme **totale**,



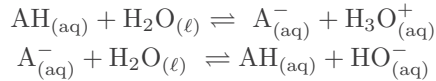
Remarques :

- Les bases conjuguées (acides conjugués) des acides forts (bases fortes) ne possèdent pas de propriétés acido-basiques dans l'eau, ils (elles) sont dit(e)s indifférent(e)s.
- Les acides forts (bases fortes) dans l'eau ne peuvent pas être classé(e)s entre eux (elles) car leurs réactions de dissociation (de protonation) avec l'eau sont considérées totales. Ainsi dans l'eau, un acide fort est assimilé à l'ion H_3O^+ et une base forte à l'ion HO^- .

Acide faible et base faible

Si un acide AH est moins fort que H_3O^+ ($\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) > \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$) et si sa base conjuguée est moins forte que HO^- ($\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$) alors l'acide et la base conjuguée sont dits **faibles** dans l'eau.

Les réactions de dissociation avec l'eau et de protonation sont considérées comme **équilibrées** :

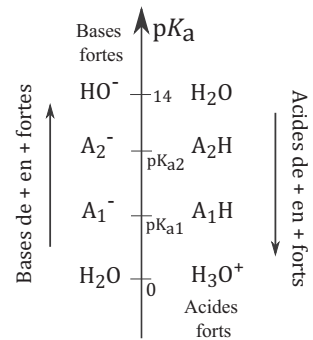

Échelle des couples acido-basiques

Les différents couples acido-basiques peuvent être classés sur un axe vertical orienté vers le haut, gradué en $\text{p}K_a$.

Cette échelle permet de rapidement classer la force des acides et des bases considérées : A_2^- est une base faible plus forte que A_1^- , A_1H est un acide faible plus fort que A_2H .

Exemples de valeur de $\text{p}K_a$ à 25 °C :

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8, \quad \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

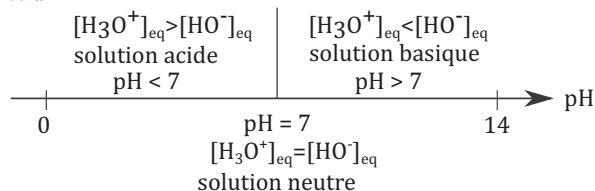


■ 4 pH d'une solution aqueuse

Définition du pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{h}{C^\circ}\right) \text{ avec} \\ h &= [\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-\text{pH}} \text{ en mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Le pH est une grandeur permettant d'évaluer la concentration en ions H_3O^+ dans une solution aqueuse. **L'eau pure** est une solution dite neutre, de $\text{pH} = 7$. On peut ainsi définir deux domaines en fonction du pH de l'eau :



En effet, dans l'eau pure, la seule réaction à prendre en compte est l'autoprotolyse de l'eau :



Ce qui conduit à $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = C^\circ \sqrt{K_e} = 1.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = 7$ à 25 °C

■ 5 Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance précise les espèces prédominantes ou majoritaires en fonction du pH de la solution. Pour l'obtenir on utilise la relation à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} C^\circ}, \text{ soit } \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

Relation d'Henderson

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

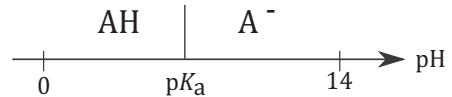
a) Diagramme de prédominance simple

L'espèce AH sera dite **prédominante** devant l'espèce A^- si $[\text{AH}]_{\text{eq}} > [\text{A}^-]_{\text{eq}}$. Ainsi, à l'aide de la relation d'Henderson :

- $[\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{AH}]_{\text{eq}}$ si $\text{pH} = \text{p}K_a$.
- A^- est prédominante sur AH si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \geq 1$ ce qui conduit à $\text{pH} \geq \text{p}K_a$.
- AH est prédominante sur A^- si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \leq 1$ ce qui conduit à $\text{pH} \leq \text{p}K_a$.

Diagramme de prédominance simple

On peut tracer le diagramme de prédominance simple suivant :



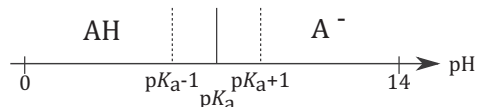
b) Diagramme de prédominance à 10%

L'espèce AH sera dite **prédominante à 10%** devant l'espèce A^- si $[\text{AH}]_{\text{eq}} \geq 10 \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ et la notation $[\text{AH}]_{\text{eq}} \gg [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ sera utilisée. Ainsi, à l'aide de la relation d'Henderson :

- A^- est prédominante à 10% sur AH si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \geq 10$ d'où $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$.
- AH est prédominante à 10% sur A^- si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \leq \frac{1}{10}$ d'où $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$.

Diagramme de prédominance à 10%

On peut tracer le diagramme de prédominance à 10% suivant :



Remarques :

- Par la suite lorsque l'on précisera qu'une espèce est prédominante devant une autre on sous-entendra qu'elle prédomine à 10%.
- Pour $pK_a - 1 \leq \text{pH} \leq pK_a + 1$, AH et A^- codominent.

Propriété

Deux espèces qui possèdent des domaines de prédominance à 10 % disjoints ne peuvent pas coexister : elles réagissent ensemble pour donner deux espèces dont les domaines de prédominance présentent des zones communes de pH.

■ 6 Diagramme de distribution

Un diagramme de distribution d'un couple acido-basique AH/A^- donne, pour toute valeur du pH, les pourcentages molaires ou les fractions molaires x_{AH} de l'acide AH et x_{A^-} de la base A^- présents en solution.

$$x_{AH} = \frac{[AH]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}}}; \quad x_{A^-} = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}}};$$

$$x_{AH} + x_{A^-} = 1$$

- Si $x_{AH} = x_{A^-}$, alors $\text{pH} = pK_a$.
- Si $x_{AH} > 90\%$, AH prédomine d'un facteur 10, alors :
 $\text{pH} \leq pK_a - 1$
- Si $x_{A^-} > 90\%$, A^- prédomine d'un facteur 10, alors :
 $\text{pH} \geq pK_a + 1$

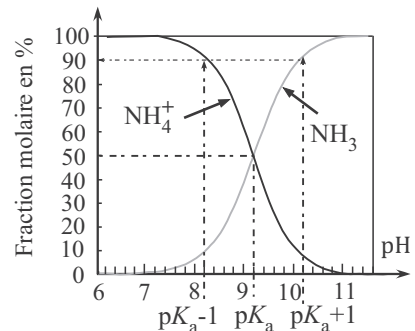


Diagramme de distribution de l'ammoniac NH_4^+/NH_3

■ 7 Étude des systèmes siège de plusieurs réactions acido-basiques : méthode de la réaction prépondérante

a) Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique quelconque

Soit la réaction acido-basique suivante : $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$, sa constante d'équilibre K° s'exprime en fonction des constantes d'acidité des deux couples :

Constante d'équilibre acido-basique

$$K^\circ = \frac{K_a(A_1H/A_1^-)}{K_a(A_2H/A_2^-)} = 10^{pK_a(A_2H/A_2^-) - pK_a(A_1H/A_1^-)}$$

b) Méthode de la réaction prépondérante

Réaction prépondérante

Dans le cadre d'un système siège de plusieurs réactions chimiques acido-basiques, on définit la **réaction prépondérante** comme la **réaction de plus grande constante**, donc celle entre l'**acide le plus fort** et la **base la plus forte** présents pour l'état initial considéré ; notation **RP**. Considérer une réaction prépondérante revient à occulter toutes les autres réactions pouvant également se réaliser.

La **RPE** fixe les **concentrations à l'équilibre** des espèces acido-basiques dites **majoritaires** dans le milieu.

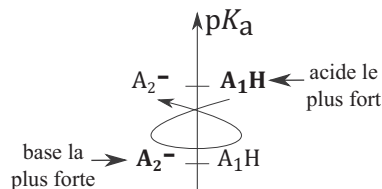
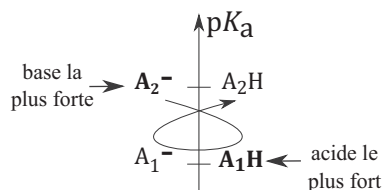
- Une réaction prépondérante sera considérée comme quantitative si sa constante d'équilibre est **supérieure** à 1 ; notation **RPQ**.

On peut tracer un « gamma » à l'endroit entre les deux espèces présentes et réactives des deux couples.

La **RPQ** permet d'obtenir une nouvelle solution hors équilibre, appelée **solution équivalente**.

- Une réaction prépondérante sera considérée comme équilibrée si sa constante d'équilibre est **inférieure** ou **égale** à 1 ; notation **RPE**.

On peut tracer un « gamma » à l'envers entre les deux espèces réactives des deux couples.



Solution équivalente

La solution obtenue à l'issue d'une **RPQ** est appelée **solution équivalente**. Cette solution équivalente constitue un **nouvel état initial** (hors équilibre) pour lequel, il faut déterminer la nouvelle **RP**.

- Si la nouvelle **RP** est une **RPQ**, une **nouvelle solution équivalente** est obtenue.
- Si la nouvelle **RP** est une **RPE**, la **nouvelle solution équivalente** obtenue permet le **calcul des concentrations à l'équilibre des espèces majoritaires et du pH**, grâce à l'analyse de la **RPE**.

Les réactions secondaires

Les réactions secondaires, notées **RS** sont les réactions acido-basiques négligées par rapport à la **RPE**, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- elles permettent la formation des **espèces négligeables**,
- si des espèces majoritaires y interviennent, ces réactions secondaires **n'en modifient pas les concentrations imposées** par la **RPE**.

Pour valider les calculs obtenus à l'issue de l'étude de la **RPE**, il faut vérifier cette seconde caractéristique, à savoir que le pH déterminé est compatible avec cette hypothèse : les **espèces minoritaires** formées par les **RS** doivent être en **concentration négligeable** par rapport aux espèces majoritaires. L'analyse d'un **diagramme de prédominance** au pH déterminé permet souvent cette vérification.

Calcul du pH

- Si les ions H_3O^+ interviennent dans la **RPE**, on calcule leur concentration puis le pH :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$
- Si les ions HO^- interviennent dans la **RPE**, on calcule leur concentration puis le pH :

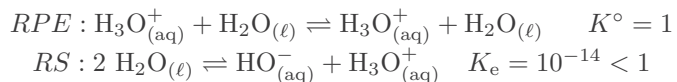
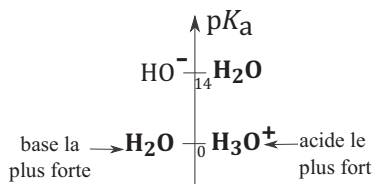
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$
- Si les ions H_3O^+ n'interviennent pas dans la **RPE**, mais que l'étude de cette dernière a permis de déterminer les concentrations d'un couple AH/A^- , on utilise la formule d'Hen-
 derson :
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$$

■ 8 Application au calcul du pH d'une solution aqueuse

Cette partie est consacrée aux démonstrations par la méthode de la réaction prépondérante, de formules de pH applicables directement, pour certaines solutions aqueuses types.

a) Solution d'acide fort

L'acide fort de concentration C réagit quantitativement avec l'eau pour donner l'acide H_3O^+ à la concentration C : on dit que l'acide fort est assimilé à l'ion H_3O^+ .



Étude de la RPE : la constante d'équilibre de la RPE est égale à 1, c'est une réaction dite **indifférente** car elle ne modifie pas les concentrations des espèces introduites, ainsi $[H_3O^+]_{eq} = C$ et :

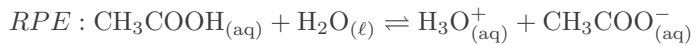
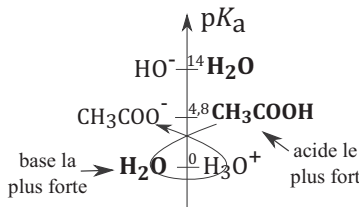
$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^o} = -\log \frac{C}{C^o}$$

Vérification de l'hypothèse d'une RS négligeable : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si elle ne perturbe pas la concentration en ions oxonium précédente. Cela revient à vérifier que l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable (d'un facteur 10) par rapport à C , soit, après démonstration (voir interro de cours) : $C \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc :

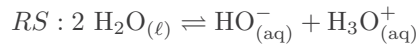
$$pH \leq 6,5$$

Remarque : Pour une solution de base forte, il faut remplacer $[H_3O^+]_{eq}$ par $[HO^-]_{eq}$ et $pH = pK_e + \log \frac{C}{C^o}$, l'autoprotolyse de l'eau est dans ce cas une RS négligeable si $pH \geq 7,5$ (voir interro de cours).

b) Solution d'acide faible : exemple d'une solution d'acide acétique



$$K_a = 10^{-4,8} < 1$$



$$K_e = 10^{-14} < 1$$

Étude de la RPE : le tableau d'avancement associé à la RPE donne :

RPE	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$			
EI	C	excès	0	0
EF	$C - x_f$	excès	$x_f = h$	x_f

Deux hypothèses simplificatrices peuvent être utilisées lors de l'étude de l'équilibre :

Hypothèse d'un acide peu dissocié	Hypothèse d'un acide très dissocié
<p>Avec l'hypothèse d'un équilibre peu avancé à savoir $x_f \ll C$, à l'équilibre, on peut écrire :</p> $K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} C^o} = \frac{x^2}{(C-x)C^o} \approx \frac{h^2}{CC^o}$ <p>soit $h = \sqrt{K_a CC^o}$,</p> <p>d'où</p> $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log \frac{C}{C^o})$ <ul style="list-style-type: none"> Vérification de l'hypothèse : le pH trouvé doit se situer dans la zone de prédominance de l'acide, soit : $pH < pK_a - 1$ 	<p>L'acide se comporte donc comme un acide fort et la formule donnant le pH est :</p> $pH = -\log \frac{C}{C^o}$ <ul style="list-style-type: none"> Vérification de l'hypothèse : le pH trouvé doit se situer dans la zone de prédominance de la base, soit : $pH > pK_a + 1$

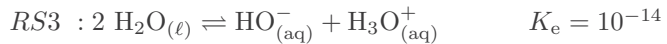
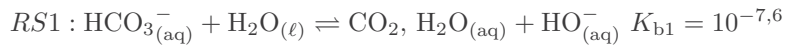
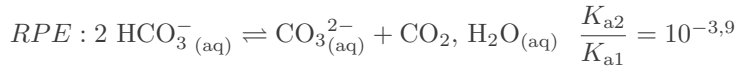
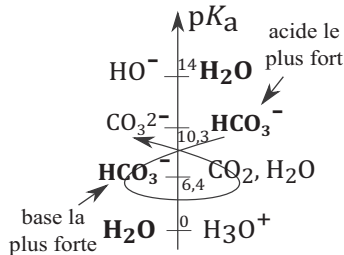
Vérification de l'hypothèse d'une *RS* négligeable : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si :

$$\text{pH} \leq 6,5$$

Remarques :

- Pour une solution de base faible faiblement protonée, il faut remplacer h par $\omega = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ et $\text{p}K_a$ par $\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a$ (voir interro de cours).
- Dans le cas où on ne formule pas d'hypothèses sur le caractère très avancé ou peu avancé de la réaction de dissociation de l'acide faible ou la réaction de protonation de la base faible, il est nécessaire de traiter de façon générale les équilibres concernés avec résolution de l'équation du 2nd degré obtenue, (voir exercice 2.1).
- Lors de toutes les études pour lesquelles il sera nécessaire de vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, il suffira de vérifier que le pH déterminé ne se situe pas dans l'intervalle]6,5 ; 7,5[(pour une solution d'acide : $\text{pH} \leq 6,5$, pour une solution de base : $\text{pH} \geq 7,5$)

c) Solution d'ampholyte : exemple d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium



Étude de la *RPE* : pour déterminer le pH, il ne sera pas utile de déterminer les concentrations des espèces majoritaires, on écrira uniquement la condition suivante vérifiée par la *RPE* $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$.

De plus, toutes les autres réactions, à l'état final, sont à l'équilibre. On peut donc utiliser les relations associées aux constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} C^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C^{\circ 2}}$$

D'où :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Le pH ne dépend donc pas de la concentration initiale.

Remarques :

- Il est inutile de vérifier que la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable car les ions H_3O^+ et HO^- n'interviennent pas dans la *RPE*.
- il faudrait vérifier que les *RS1* et *RS2* ne modifient pas les concentrations imposées par la *RPE*, mais cela devient souvent fastidieux et inutile car l'hypothèse de la *RPE* sera toujours valable tant que la concentration initiale n'est pas trop faible.

■ 9 Solution tampon

Solution tampon

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

Une telle solution peut être constituée d'un **mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée** dans des proportions telles que le pH de la solution soit dans l'intervalle $[pK_a - 1 ; pK_a + 1]$, et défini par la relation $\text{pH} = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$.

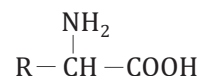
Pouvoir tampon

Le **pouvoir tampon** de la solution tampon quantifie l'efficacité avec laquelle la solution atténue les variations de pH. Il est :

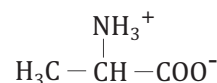
- maximal pour $\text{pH} = pK_a$,
- d'autant plus important que la solution tampon est concentrée.

■ 10 Acide aminé

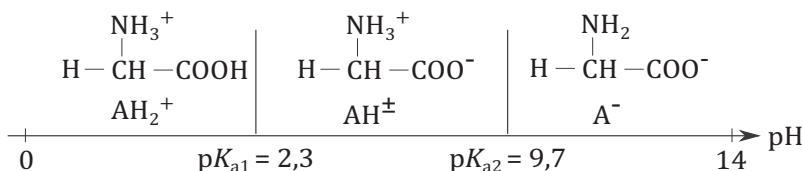
Un acide aminé est un composé organique, comportant **à la fois une fonction amine et une fonction acide carboxylique**. Les acides aminés les plus fréquents sont les **acides α -aminés** dont la structure générale est donnée ci-contre. R est appelée chaîne latérale de l'acide aminé.



Une réaction acido-basique interne à la molécule se produit et conduit à la formation d'un composé globalement neutre, appelé **zwitterion ou amphion** et noté AH^\pm mais possédant deux charges. Cette espèce est un ampholyte et est représentée ci-contre.



Le diagramme de prédominance (simple) de la glycine, est donné ci-dessous :



Selon le pH de la solution, l'acide aminé se présentera donc sous forme neutre, chargée positivement ou chargée négativement. Cette propriété est utilisée en **électrophorèse**.

Tableau récapitulatif des expressions de calcul du pH d'une solution de concentration C (excepté pour un mélange acide faible-base faible conjuguée)

Cas étudié et <i>RPE</i>	Expression du pH	Hypothèses à vérifier
Acide fort $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \leq 6,5$
Base forte $\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \geq 7,5$
Acide faible ($\text{p}K_a$) $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ $K^\circ = K_a$	Faiblement dissocié $\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{C}{C^\circ} \right)$	$\text{pH} \leq 6,5$ $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$
	Très dissocié $\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \leq 6,5$ $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$
Base faible ($\text{p}K_a$) $\text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ $K^\circ = K_b$	Faiblement protonée $\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ} \right)$	$\text{pH} \geq 7,5$ $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$
	Très protonée $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \geq 7,5$ $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$
Mélange acide faible-base faible conjuguée AH/A^- , C_A concentration de AH et C_B concentration de A^- introduits dans le mélange $\text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{AH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{A}_{(\text{aq})}^-$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_B}{C_A} \right)$	-
Ampholyte (AH^-) ($\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$) $2 \text{AH}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{AH}_{2(\text{aq})} + \text{A}_{(\text{aq})}^{2-}$ $K^\circ = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$	-



Pour les cas exigibles (cas d'un acide ou d'une base faible dans l'eau), il faut vérifier les hypothèses pour valider le résultat numérique. Si tel n'est pas le cas, il faut étudier la réaction prépondérante sans faire d'hypothèse.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 2.1 : Représenter un diagramme de prédominance d'un polyacide ou d'un acide aminé

1. Représenter les différentes formes acido-basiques obtenues par déprotonations successives du polyacide, l'espèce la plus protonée.
2. Attribuer à chaque couple acido-basique obtenu son pK_a , le pK_a le plus faible étant celui de l'espèce la plus protonée.
3. Tracer un axe horizontal des pH, placer les valeurs de pK_a , la forme acide du couple occupe un domaine à gauche du pK_a du couple, la forme basique à droite.



Voir exercice 2.4

Méthode 2.2 : Calcul du pH d'une solution d'acide faible

1. Écrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide faible dans l'eau, la *RPE*.
2. Faire l'hypothèse que l'acide est peu dissocié, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \leq pK_a - 1$.
3. Supposer que l'acide est très dissocié si la 1^{ère} hypothèse n'est pas vérifiée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \geq pK_a + 1$.
4. Faire un tableau d'avancement pour la *RP*, si la 2nde hypothèse n'est pas vérifiée :
 - expliciter l'expression de K_a à l'équilibre en fonction de la concentration C de l'acide et h , la concentration en ion H_3O^+ ,
 - en déduire l'équation du 2nd degré en h , la résoudre et en déduire la valeur du pH.
5. Vérifier que $\text{pH} \leq 6,5$.



Voir exercice 2.1

Méthode 2.3 : Calcul du pH d'une solution de base faible

1. Écrire l'équation de la réaction de protonation de la base faible dans l'eau, la *RPE*.
2. Faire l'hypothèse que la base est peu protonée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \geq pK_a + 1$.
3. Supposer que la base est très protonée, si la 1^{ère} hypothèse n'est pas vérifiée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \leq pK_a - 1$.
4. Faire un tableau d'avancement pour la *RP*, si la 2nde hypothèse n'est pas vérifiée :
 - expliciter l'expression de K_b à l'équilibre en fonction de la concentration C de la base et ω , la concentration en ion HO^- ,
 - en déduire l'équation du 2nd degré en ω , la résoudre et en déduire la valeur du pH.
5. Vérifier que $\text{pH} \geq 7,5$.



Voir exercice 2.2

Méthode 2.4 : Calcul du pH d'une solution de polyacide faible

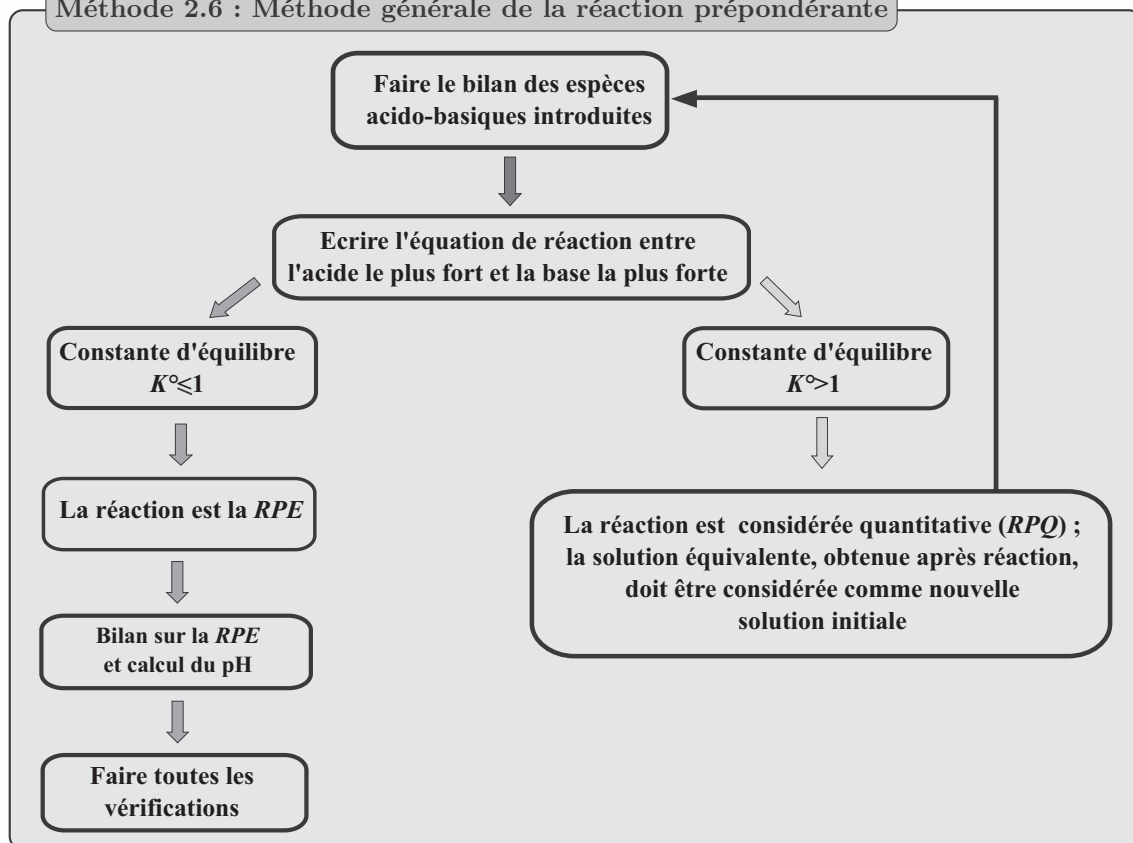
1. Déterminer la valeur du pH selon la méthode 2 en ne considérant que la première acidité du polyacide.
2. Vérifier que $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{a}2} - 1$.



Voir exercice 2.5

Méthode 2.5 : Calcul du pH d'une solution de dibase faible

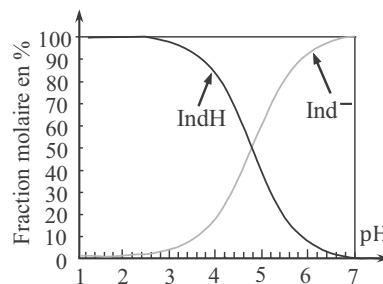
1. Déterminer la valeur du pH selon la méthode 3 en ne considérant que la première basicité de la dibase.
2. Vérifier que $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{a}1} + 1$.

Méthode 2.6 : Méthode générale de la réaction prépondérante

Voir exercices 2.6, 2.8 et 2.9

Interro de cours

1. Tracer le diagramme de prédominance à 10 % du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_a = 4,8$.
2. Calculer la valeur du pH pour les solutions aqueuses suivantes, de concentration molaire $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:
 - a. solution d'acide chlorhydrique (HCl) ;
 - b. solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) ;
 - c. solution de CH_3COOH , de $\text{p}K_a = 4,8$;
 - d. solution d'ammoniac (NH_3), base faible de $\text{p}K_a = 9,2$;
 - e. solution de NaHCO_3 , ampholyte de $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$.
3. Démontrer l'expression du pH pour une solution de NaOH, base forte, de concentration C .
4. Démontrer l'expression du pH pour une solution de base faible :
 - a. peu protonée en considérant une solution de NH_3 de concentration C .
 - b. très protonée en considérant une solution de NH_3 de concentration C .
5. On considère une solution contenant initialement des ions H_3O^+ , des ions HO^- , de l'acide éthanóïque de $\text{p}K_a = 4,8$, de concentrations respectivement $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Écrire l'équation de la *RP* se produisant, calculer sa constante d'équilibre et la qualifier. Quel est le nom de la solution obtenue à l'issue de cette réaction ? Que contient-elle ? Écrire l'équation de la nouvelle *RP* se produisant ensuite ? Quelle est la solution alors obtenue et sa nature ? Déterminer son pH à l'équilibre.
6. À partir du diagramme de distribution donné ci-contre pour le vert de bromocrésol (couple acido-basique noté IndH/Ind^-), déterminer graphiquement :
 - a. le $\text{p}K_a$ du couple acido-basique étudié.
 - b. l'espèce majoritaire pour $\text{pH} = 3$;
 - c. l'espèce majoritaire pour $\text{pH} = 10$;
 - d. à partir de quelle valeur du pH la forme basique est majoritaire ;
7. Établir le diagramme de prédominance simple de l'alanine, acide aminé de $\text{p}K_{a1} = 2,3$ et $\text{p}K_{a2} = 9,7$. Quelle est l'espèce présente dans une solution d'aniline tamponnée à $\text{pH} = 7$? à $\text{pH} = 1$? L'alanine migre-t-elle lors d'une électrophorèse dans le 2nd cas ? Si oui, préciser ?
8. On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium NaNO_2 , toutes les deux à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution. Données : $\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\text{p}K_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.
9. **Vrai/Faux** : une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas lors d'un ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base et uniquement dans ce cas.
10. Peut-on préparer une solution tampon de $\text{pH} = 5$ en utilisant de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 de $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$ et une solution d'acide chlorhydrique ?



Exercices

Données concernant tous les exercices à 298 K :

$$K_e = 10^{-14}, pK_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4, pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3.$$

Applications directes du cours

Exercice 2.1

L'acide gluconique, noté AH, de masse molaire $M = 196 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de $pK_a = 3,86$ est considéré comme seul acide présent dans le miel. Un apiculteur affirme que son miel est un miel dit de miellat. Pour en vérifier l'origine, un technicien d'un laboratoire titre l'acide gluconique présent dans le miel ; il dissout ainsi une masse $m = 10,00 \text{ g}$ de miel dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution ; il en mesure le pH et obtient 3,7 ; le titrage donne un pourcentage massique en acide gluconique de 0,0896 %.

- Vérifier par calcul, la valeur du pH obtenue expérimentalement par le technicien.
- D'après le document ci-dessous, l'apiculteur dit-il la vérité sur l'origine de son miel ?

pH d'une solution préparée par dissolution de 10,00 g de miel dans 100,0 mL d'eau distillée :

Origine du miel	nectar	miellat	châtaigne
pH	3,5 – 4,5	4,5 – 5,5	$\geq 5,5$

Exercice 2.2

On considère deux solutions d'éthanolamine :

- une solution S_1 de (*N*)-méthyl-diéthanolamine de formule $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ de $pK_a = 8,6$ et dont la concentration est $C_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- une solution S_2 d'éthanolamine de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dont la concentration est $C_2 = 0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pH = 11,3.

- Calculer la valeur du pH de la solution S_1 .
- Entre ces deux amines, quelle est la base la plus forte ?

Exercice 2.3

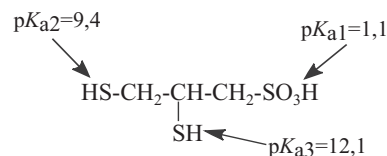
L'acide borique H_3BO_3 de $pK_a = 9,20$, possède des propriétés antiseptiques utilisées dans des solutions oculaires. Certaines de ces solutions sont constituées d'un mélange de $n_1 = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide borique noté AH et de $n_2 = 6,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de borate de sodium noté NaA dissous dans $V = 10,0 \text{ mL}$.

- Quel est le pH de la solution antiseptique ?
- Le pH des larmes est de 7,4 ce qui favorise l'action du lysozyme, puissant antibiotique contenu dans les larmes ; justifier le mode de préparation de la solution oculaire.

Exercices classiques

Exercice 2.4 Étude d'une solution injectable d'un chélateur de métaux lourds (BENV)

L'acide 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonique est un triacide faible (AH_3) dont la formule semi-développée est représentée ci-contre avec l'attribution des 3 pK_a aux différents groupes acides.



1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques pour ce triacide en explicitant les formules semi-développées des différentes espèces.
2. Quelle est la forme prédominante dans le plasma sanguin dont le pH est tamponné à 7,4 ?
3. Une société pharmaceutique produit des ampoules de volume $V = 5,0$ mL de solution aqueuse contenant une masse $m = 250$ mg de 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium de formule brute $C_3H_7O_3S_3Na$. Calculer le pH de la solution injectable.

Exercice 2.5 Pollution et pH de l'eau de pluie

1. Calculer la valeur du pH d'une solution de CO_2 , H_2O de concentration $C_1 = 7,05 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ ainsi que $[CO_2, H_2O]_{eq}$.

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone gazeux $CO_{2(g)}$ de l'air se dissout dans l'eau en dioxyde de carbone dissout CO_2, H_2O . La solution de dioxyde de carbone dissous précédemment étudiée correspond par hypothèse, à l'eau de pluie naturelle. Les polluants atmosphériques provoquent la formation d'acide nitrique, HNO_3 , qui est un acide fort.

2. Le nuage où se forme l'eau de pluie est supposé « pollué » à une concentration de $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ en HNO_3 dissous, calculer la valeur du pH de l'eau de pluie polluée.
3. Ces pluies sont appelées « pluies acides » ; pourquoi ? Citer une des conséquences.

Exercice 2.6 Étude d'un produit pour permanente *

Les dérivés de l'acide thioglycolique $HS - CH_2COOH$ sont souvent utilisés comme agent réducteur des « permanentes » à froid, grâce à leur fonction thiol très réductrice.

1. L'acide thioglycolique est un diacide ; attribuer les deux valeurs de constantes d'acidité $K_{a1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ et $K_{a2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ aux groupements acido-basiques identifiés.

Sur une étiquette de produit réducteur pour permanente, on peut lire :

- Thioglycolate d'ammonium : $HS - CH_2COONH_4$ ($NH_4^+, HS - CH_2COO^-$)
 - pH = 9,00
2. On considère une solution de thioglycolate d'ammonium de concentration $C = 0,100$ mol.L $^{-1}$; représenter les différents couples acidobasiques sur un axe des pK_a associés au thioglycolate d'ammonium et à l'eau. En déduire la réaction prépondérante équilibrée en solution puis la valeur du pH de la solution. Comparer à la valeur indiquée par l'étiquette ; conclure.

La solution pour permanente contient en fait un tampon ammoniacal lié au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. On prépare un volume $V_A = 1,00 \text{ L}$ de solution S_A pour permanente en dissolvant une masse de $m = 8,0 \text{ g}$ de thioglycolate d'ammonium et en ajoutant un volume V_B d'une solution commerciale S_B d'ammoniac de concentration $C_B = 13,8 \text{ mol.L}^{-1}$. On supposera que le volume total de la solution reste égal à V_A , hypothèse que l'on vérifiera *a posteriori*.

3. Faire un bilan des espèces acido-basiques présentes à l'état initial, en déduire la réaction prépondérante équilibrée et le volume V_B de solution S_B ajoutée.

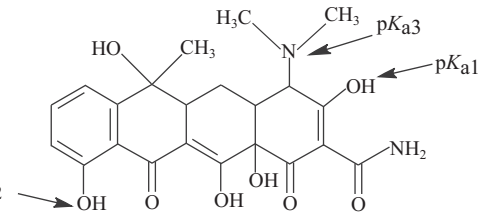
Données : $\text{p}K'_a = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,20$, valeurs moyennes suivantes : $\text{p}K_a(\text{RSH} / \text{RS}^-) = 10,0$ et $\text{p}K_a(\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) = 5,0$, masse molaire du thioglycolate d'ammonium $M = 109,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2.7 Détermination d'un $\text{p}K_a$ par spectrophotométrie (olym. Inter.chimie) *

La tétracycline (figure 1) est un antibiotique largement utilisé dans le monde ; du fait de la présence de différents groupes acido-basiques, cette espèce chimique peut exister sous différentes formes acido-basiques en solution aqueuse que l'on note H_3TC^+ , H_2TC , HTC^- et TC^{2-} ; les trois $\text{p}K_a$ qui la caractérisent sont indiqués et attribués à leur groupe respectif avec $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} = 7,7 < \text{p}K_{a3}$. On note $[\text{TC}]_{\text{total}}$, la concentration totale en tétracycline.

1. Représenter la forme acido-basique H_2TC de la tétracycline. Que pouvez-vous dire de la forme représentée figure 1 ?

On détermine la valeur du $\text{p}K_{a1}$ de la tétracycline par mesurage de l'absorbance à 290 nm d'une solution de tétracycline dans l'eau à différents pH. Soit x_c et x_n , respectivement les fractions molaires en forme H_3TC^+ et en forme H_2TC .



2. Quelles sont les deux formes prédominantes de la tétracycline pour $\text{pH} < 5,5$? En déduire la relation entre x_c , x_n , $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et K_{a1} à l'équilibre ; exprimer x_c et x_n en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et K_{a1} .

On note les coefficients d'extinction molaire ε_c et ε_n , respectivement des formes H_3TC^+ et H_2TC et ℓ , la longueur de la cuve spectrophotométrique utilisée ; on rappelle la loi de Beer Lambert : $A = \ell \sum \varepsilon_i C_i$.

3. Exprimer l'absorbance A de la solution en fonction de x_c , x_n , ε_c , ε_n et $[\text{TC}]_{\text{total}}$.
4. En déduire la relation suivante : $\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log \left(\frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)} \right)$

Le tableau ci-contre représente les résultats obtenus lors de cette étude ; proposer une méthode permettant de déterminer la valeur de $\text{p}K_{a1}$.

pH	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$A(\text{pH})$	0,99	1,08	1,22	1,34	1,40