

## PARTIE 2 : LES ACIDES / BASES

### Séquence 1 : Les couples acide / base

### Séance 2 : Equilibre chimique et pH du vivant

## I. Réaction d'un acide avec l'eau

### 1. Constante d'acidité $K_a$ d'un couple $AH/A^-$ et $pK_a$

La réaction d'un acide faible sur l'eau conduit à l'équilibre (les concentrations des espèces présentes n'évoluent plus) :



Cet état d'équilibre se traduit par une grandeur **sans dimension** appelée constante **d'acidité du couple  $AH/A^-$**  définie par la relation :

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH] \times [H_2O]} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad [X] \text{ concentration à l'équilibre de l'espèce } X \text{ en } mol \cdot L^{-1}$$

par convention la concentration du solvant vaut  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Remarque :

- Chaque couple  $AH / A^-$  possède une constante d'acidité  $K_a$  qui lui est propre et dont **la valeur dépend uniquement de la température.**
- Le  $K_a$  d'un couple acido-basique définit l'état d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.
- La valeur de  $K_a$  est indépendante de l'état initial du système étudié. Elle ne dépend que de la force de l'acide.

On associe à  $K_a$  la grandeur  $pK_a$  telle que :  **$pK_a = -\log K_a$**  soit  **$K_a = 10^{-pK_a}$**

### 2. Échelle des $pK_a$

Les  $pK_a$  permettent de comparer l'avancement final de la réaction des différents acides faibles dans l'eau.

Plus la valeur du  $K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$  d'un acide est

grand plus il est dissocié dans l'eau et plus la valeur du  $pK_A = -\log K_A$  est faible.

A l'inverse sa base conjuguée à d'autant moins forte que le  $pK_A$  est faible, elle accepte plus difficilement un proton.

	$pK_a$ à 25 °C	
		Force croissante ↑ de la base
$C_2H_5O^-$	15,9	$C_2H_5OH$
$HO^-$	14	$H_2O$
$CO_3^{--}$	10,3	$HCO_3^-$
$NH_3$	9,2	$NH_4^+$
$HCO_3^-$	6,35	$CO_2, H_2O$
$CH_3COO^-$	4,8	$CH_3COOH$
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
$H_2O$	0	$H_3O^+$
$NO_3^-$	-1,8	$HNO_3$
$Cl^-$	-6,3	$HCl$
		Force croiss: de l'acide

Exemple : l'acide  $\text{NH}_4^+$  est plus faible que l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  car son  $\text{pK}_A$  est plus important. Sa base conjuguée  $\text{NH}_3$  est plus forte que  $\text{HCOO}^-$  (base conjuguée de l'acide méthanoïque).

### 3. Diagramme de prédominance

Une espèce chimique est prédominante (majoritaire) devant une autre si sa concentration est supérieure (10 fois supérieure) à celle de l'autre l'espèce

#### a) Relation entre le pH et la constante d'acidité

Soit la réaction d'équation :  $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ( $K_A$ )

On sait que  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \times \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$

En appliquant la fonction logarithme à l'égalité puis en multipliant par  $-1$ , on obtient :

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_A - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

Le  $\text{pK}_A$  d'un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  est lié au pH de la solution par la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

#### b) Domaine de prédominance

La relation précédente permet de définir trois zones de l'échelle de pH.

- Si  $\text{pH} = \text{pK}_a$  alors  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$   
car  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 0$

Les concentrations des deux espèces conjuguées sont égales lorsque  $\text{pH} = \text{pK}_a$

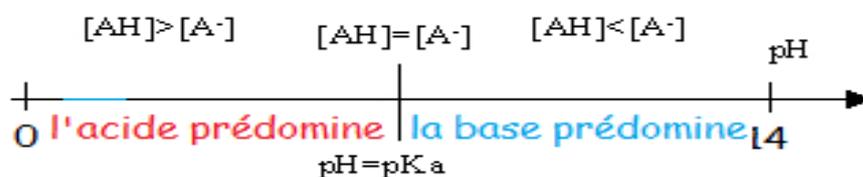
- Si  $\text{pH} < \text{pK}_a$  alors  $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$

La forme acide  $\text{AH}$  est prédominante

car  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$  et  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0$  d'où  $\text{pH} - \text{pK}_a < 0$

- Si  $\text{pH} > \text{pK}_a$  alors  $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$

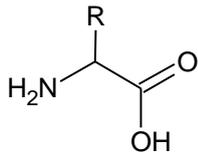
La forme basique  $\text{A}^-$  est prédominante



## II. pH et milieux biologiques

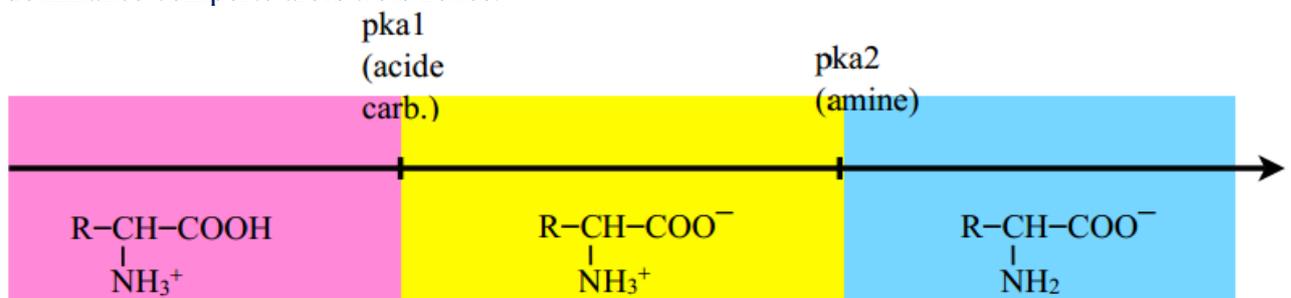
### 1. Les acides $\alpha$ – aminés

- Les acides  $\alpha$ -aminés sont des composés dont un atome de carbone porte le groupe carboxyle  $-\text{COOH}$  et le groupe amine  $-\text{NH}_2$ .
- Les propriétés acido – basiques sont dues au groupe carboxyle (couple  $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$ ,  $\text{pK}_{a1}$  voisin de 2) et au groupe amine (couple  $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ ,  $\text{pK}_{a2}$  voisin de 10)



R : chaîne carbonée ou hydrogène H

Les acides aminés sont des espèces amphotères caractérisées par deux  $\text{pK}_A$ , le diagramme de prédominance comporte alors trois zones.



Remarque :

La forme d'ions dipolaires est appelée **amphions ou zwitterions**. Il résulte du transfert interne d'un proton du groupe carboxyle vers le groupe amine, c'est une réaction acido-basique intramoléculaire.

### 2. Effet tampon

- Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie que très peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par légère dilution.
- On obtient une solution tampon en ayant en solution un acide faible et sa base conjuguée en concentrations proches. Le pH d'une telle solution est voisin du  $\text{pK}_a$  du couple.
- Les solutions tampon ont une importance capitale dans les milieux biologiques. Par exemple les activités de certaines enzymes dépendent sensiblement du pH du milieu. Le pH du sang par exemple est régulé par un ensemble de solutions tampon.