

Réactions acide-base ; équilibre chimique

« À l'usage, les idées se valorisent indûment. – Bergson »

1 Introduction

La vie étant apparue en milieu aqueux et les êtres vivants étant majoritairement constitués d'eau, l'étude des réactions chimiques en solution aqueuse est un domaine essentiel de la chimie. Parmi ces réactions, les réactions acide-base occupent une place centrale dans la compréhension de nombreux processus naturels et biologiques. Elles sont par exemple indispensables à la régulation du pH du sang ou à la digestion. Sans elles, la vie telle que nous la connaissons serait impossible.

Application 1 : Rappels sur les liaisons, le schéma de Lewis, acide et base

On utilise les électronégativités χ pour déterminer les types de liaisons et repérer celles qui sont fragiles et susceptibles d'être rompues dans l'eau.

Données : $\chi(\text{Na}) = 0,93$, $\chi(\text{H}) = 2,2$, $\chi(\text{Cl}) = 3,2$, $\chi(\text{O}) = 3,4$. Na est un Alcalin et Cl un Halogène.

L'acide chlorhydrique est constitué de molécules de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}(\text{g})$ dissoutes dans l'eau.

Pour comprendre son comportement en solution, on utilise la notion **d'électronégativité**, grandeur qui permet d'évaluer l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons d'une liaison.

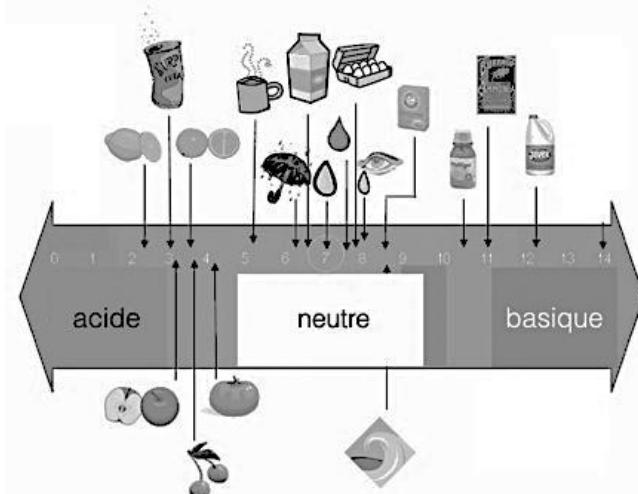
1. Calculer la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H})$.
2. En utilisant cette valeur, indiquer si la liaison H–Cl est :
 - apolaire ;
 - polarisée ;
 - ionique.
3. Représenter la structure de Lewis de la molécule HCl en indiquant clairement la polarisation (δ^+ et δ^-).

Dans l'eau, la liaison polarisée H–Cl se rompt.

4. Indiquer quelles espèces ioniques sont alors formées et leur représentations de Lewis
5. Expliquer pourquoi **H^+ ne reste pas libre dans l'eau** (rappel : l'eau possède des doublets libres).

On introduit un petit cristal d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}(\text{s})$ appelé également soude dans de l'eau.

6. À l'aide des valeurs d'électronégativité, montrer que la liaison entre Na et OH est **ionique**.
7. Écrire l'équation de la **dissociation** de ce solide ionique dans l'eau. Nommer les **espèces ioniques formées** et **représenter leurs formules de Lewis**.
8. Que peut-on dire du **pH** d'une solution **acide**, **basique** et **neutre** ?
9. Quelle est l'**espèce chimique prédominante** dans une solution **acide** ? Dans une solution **basique** ?
10. Pourquoi une solution aqueuse d'**acide chlorhydrique** est-elle **acide** ?
11. Une solution aqueuse d'**hydroxyde de sodium** est-elle **acide**, **basique** ou **neutre** ?
12. Une solution aqueuse de **chlorure de sodium** est-elle **acide**, **basique** ou **neutre** ?

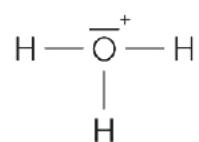


2 Acide et base (selon Brønsted 1879-1947)

2.1 Définitions

 Un **acide de Brønsted** symbolisé par AH est une espèce chimique susceptible de libérer un **ion hydrogène H^+** dans un milieu.

La réaction s'écrit : $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$



Cette équation qui indique qu'un acide perd un ion H⁺ ou un proton s'appelle l'équation de dissociation ou de déprotonisation d'un acide.

Exemple : l'acide chlorhydrique, de formule HCl, est un acide au sens de Brønsted car, dans l'eau, il cède un proton H⁺. En solution aqueuse, H⁺ n'existe jamais isolé : il est immédiatement capté par une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H₃O⁺ : HCl + H₂O → Cl⁻ + H₃O⁺

💡 Une **base de Brønsted** symbolisée par A⁻ (ou B) est une espèce chimique susceptible de **capter des ions H⁺** d'un milieu.

La réaction s'écrit : A⁻ + H⁺ → AH ou B + H⁺ → BH⁺

Cette équation qui indique qu'une base gagne un ion H⁺ ou un proton s'appelle l'équation de protonisation d'une base.

Exemple : la soude (hydroxyde de sodium) est une **base** au sens de Brønsted. Le solide ionique NaOH est constitué des ions Na⁺ et OH⁻. Lors de sa dissolution dans l'eau, il libère des ions OH⁻ en solution.

Ces ions OH⁻ peuvent ensuite **capter** des ions H⁺ pour former de l'eau : OH⁻ + H⁺ → H₂O

2.2 Acide fort et faible

Un **acide fort** est une espèce chimique capable de donner **complètement** (totalement) un proton H⁺ à l'eau. Sa réaction avec l'eau est **totale** : AH + H₂O → H₃O⁺ + A⁻

Dans la solution, l'ion H₃O⁺ A⁻ sont majoritaires, il ne reste plus d'acide AH intact.

Un **acide faible** est une espèce chimique qui ne donne que partiellement son proton H⁺ à l'eau.

La réaction est limitée et un équilibre s'établit : AH + H₂O ⇌ H₃O⁺ + A⁻

💡 Remarques :

- Dans la solution AH et A⁻ sont tous les deux présents
- La réaction n'aboutit donc pas à la disparition complète du réactif, ce qui signifie qu'un équilibre chimique s'établit entre les réactifs et les produits. C'est pourquoi on écrit la réaction avec une double flèche d'équilibre « ⇌ » à la place de la fèche « → »
- La formation de l'ion H₃O⁺ (H⁺ dans l'eau) est partielle, donc la solution est faiblement acide (le pH est au-dessous de 7, mais pas très bas).

2.3 Base forte et faible

Une **base forte** est une espèce chimique qui, en solution aqueuse, capte **complètement** un proton H⁺ ou libère **directement** des ions OH⁻.

Sa réaction avec l'eau est **totale** : A⁻ + H⁺ → AH ou encore B + H₂O → BH⁺ + OH⁻

Une **base faible** est une espèce chimique qui ne **capte qu'en partie** un proton H⁺ en solution aqueuse ou libère en partie des ions HO⁻ dans l'eau.

Sa réaction avec l'eau est limitée : elle ne se fait pas totalement, et un équilibre s'établit entre les réactifs et les produits : B + H₂O ⇌ BH⁺ + OH⁻

On utilise la double flèche (⇌) pour indiquer la coexistence dans la solution de B et de BH⁺

La formation de l'ion OH⁻ est partielle, donc la solution est faiblement basique (le pH est au-dessus de 7, mais pas très élevé).

2.4 Exemples d'acides et bases fortes et faibles à connaître

Il existe très peu d'acides et de bases fortes. La grande majorité des acides et des bases rencontrés en chimie sont faibles.

Acides forts

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Acide chlorhydrique	HCl	HCl + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + Cl ⁻
Acide nitrique	HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + NO ₃ ⁻
Acide sulfurique (1ère étape)	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + HSO ₄ ⁻

Bases fortes

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Soude (Hydroxyde de sodium)	NaOH	NaOH(s) → Na ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)
Potasse (Hydroxyde de potassium)	KOH	KOH(s) → K ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)

Acides faibles

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Acide éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + CH ₃ COO ⁻
Acide carbonique	H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HCO ₃ ⁻

Bases faibles

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Ammoniac	NH ₃	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻

3 Couple acide-base

Lorsqu'un acide noté AH est dissous dans l'eau, il peut céder un proton (H⁺) à une molécule d'eau. La réaction s'écrit : AH + H₂O ⇌ A⁻ + H₃O⁺

L'espèce A⁻ est appelée **base conjuguée** de l'acide AH.

L'ensemble AH/A⁻ constitue un **couple acide-base**, que l'on peut représenter de façon symbolique par : AH → A⁻ + H⁺

Application 2 : Exemples de couples acide / base

1. Donner le couple acide-base de l'acide éthanoïque CH₃COOH. Préciser l'atome d'hydrogène labile (celui qui peut être cédé sous forme de H⁺). Justifier en utilisant la structure de la molécule.
2. Représenter en Lewis l'acide CH₃COOH et la base conjuguée.
3. Donner le couple acide-base de la base ammoniac NH₃.
4. Représenter en Lewis la base NH₃ et l'acide conjugué.

Le dioxyde de carbone CO₂ dissous dans l'eau forme de l'acide carbonique H₂CO₃ selon :

- Dissolution : CO_{2(g)} → CO_{2(aq)}
- Hydratation (réaction limitée) : CO_{2(aq)} + H₂O ⇌ H₂CO₃

5. Représenter en Lewis l'acide carbonique
6. Donner les formules chimiques du couple acide-base acide carbonique / ion hydrogénocarbonate
7. Représenter en Lewis l'ion hydrogénocarbonate
8. Donner les formules chimiques du couple acide-base ion hydrogénocarbonate / ion carbonate
9. Représenter en Lewis l'ion carbonate

3.1 Couples de l'eau

L'eau peut jouer les deux rôles :

- Donner H⁺ → se comporte comme un acide
- Capturer H⁺ → se comporte comme une base

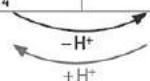
On dit que l'eau est une **espèce amphotère** : elle peut, selon les situations, se comporter soit comme un acide, soit comme une base.

Application 3 : Autoprotolyse de l'eau

1. Donner les deux couples acide-base de l'eau (lorsqu'elle agit comme acide et lorsqu'elle agit comme base).
2. Écrire l'équation de la réaction de l'eau sur l'eau. L'eau est une base et un acide faible. Cette réaction s'appelle l'**autoprotolyse** de l'eau.

Exemples de couples Acide / Base

Acide	Base
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃
H ₃ O ⁺	H ₂ O
H ₂ O	HO ⁻
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻



La réaction s'autoprotolyse produit des ions oxonium H_3O^+ et HO^- en **quantités très faibles** dans l'eau pure. Ces deux ions sont formés **dans les mêmes quantités**. Dans ce cas, le milieu est **neutre** au sens acide-basique, ce qui correspond à **pH = 7**.

3.2 Comparaison couple Acide/Base (Brønsted) et couple Oxydant/Réducteur

Aspect	Acide / Base (Brønsted)	Oxydant / Réducteur (Redox)
Principe	Échange de proton H^+	Échange d'électron(s) e^-
Définitions	Acide : donneur de H^+ Base : capteur de H^+	Oxydant : capteur d' e^- Réducteur : donneur d' e^-
Couples	Couple AH / A^-	Couple Ox / Red
« Demi-équation » (conceptuelle)	$\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$	$\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$
Notion de force	Acide/base fort(e) et donc réaction totale : « → » utilisé Acide/base faible et donc équilibre : « ⇌ » utilisé	
Équation de réaction avec l'eau	$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ (fort) $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ (faible)	On additionne deux demi-équations équilibrées
Phrase-synthèse	Acide / Base : transfert de proton H^+	Ox / Red : transfert d'électron e^-

4 Réaction acide-base

4.1 Équation de la réaction acide-base

Une réaction acido-basique est une réaction entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple, au cours de laquelle l'acide cède un ion H^+ à la base.

Pour deux couples acide-base $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$, la réaction s'écrit : $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$

L'acide A_1H cède un proton à la base A_2^- , formant ainsi leurs espèces conjuguées A_1^- et A_2H .

Ces réactions dégagent généralement de la chaleur : il faut donc **respecter les consignes de sécurité** lors de leur manipulation.

🔥 + 💧 Application 4 : Équation d'une réaction acide-base

On fait réagir un acide A_1H sur une base A_2^- .

- Identifier les deux couples acide-base mis en jeu
- Dans chaque couple, repérer l'acide et la base intervenant dans la réaction
- Écrire la demi-équation acide-base associée à chacun de ces couples.
- En additionnant les deux demi-équations, établir l'équation de la réaction acide-base entre A_1H et A_2^-

5 Définition du pH (potentiel hydrogène)

Le potentiel hydrogène, noté pH, caractérise l'**acidité** d'une solution. Il est lié à la concentration des ions oxonium H_3O^+ par la relation suivante :

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

- Le pH est sans unité.
- La concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est exprimée en **mol.L⁻¹**
- « log » désigne le logarithme décimal.

Remarque :

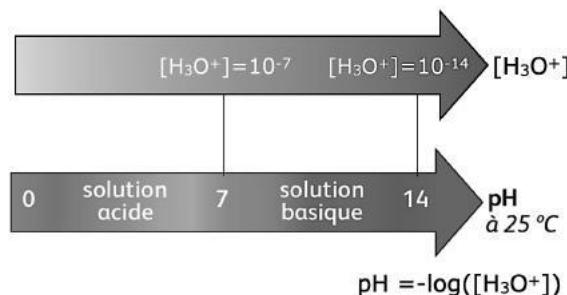
Le logarithme ne peut prendre pour argument qu'un **nombre sans unité**. Formellement, on devrait écrire : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}\right)$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration standard)

Cette écriture étant trop lourde, on utilise dans le cours la forme **simplifiée** : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Pour le bac, préciser explicitement dans votre copie : on considère $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour simplifier les notations.

Plus le pH est proche de 0, plus la concentration en ions oxonium H_3O^+ est élevée : la solution est acide.

Plus le pH est proche de 14, plus la concentration en ions oxonium est faible : la solution est basique.



Application 5 : pH et la concentration en ion oxonium

1. Trouver la relation donnant la concentration des ions oxonioum en fonction de pH.
2. Le pH de la salive d'un chien vaut 6,5. Calculer sa concentration en ions oxonium.
3. On considère une solution d'acide chlorhydrique où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,20 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Calculer Le pH de cette solution. Par dilution de la solution précédente, la concentration des ions oxonium est divisée par dix. Calculer de nouveau le pH de la solution diluée.
4. Comment varie le pH si la concentration en ions oxonium est doublée ?

6 État d'équilibre chimique

6.1 Réaction totale et réaction équilibrée (non totale)

	Réaction totale	Réaction équilibrée
Définition	Une réaction est dite totale lorsque la totalité du réactif limitant est consommé à l'état final.	Une réaction est dite équilibrée (ou non totale) lorsqu'à l'état final il reste à la fois des réactifs et des produits dans le mélange. Dans ce cas, il n'y a pas de réactif limitant.
Équation	Pour une réaction totale, l'équation de réaction s'écrit avec une flèche simple : $aA + bB \rightarrow cC + dD$	Pour une réaction non totale (réaction équilibrée), l'équation de réaction s'écrit avec une double flèche : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
Avancement	L'avancement atteint sa valeur maximale, notée x_{\max} , lorsque tout le réactif limitant est consommé.	L'avancement final de la réaction est inférieur à x_{\max} et s'écrit x_f .
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> Combustion de méthane : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ <ul style="list-style-type: none"> Acide fort dans l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ 	<ul style="list-style-type: none"> Synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ <ul style="list-style-type: none"> Acide faible dans l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

6.2 Notion d'équilibre dynamique

Considérons la réaction équilibrée : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Lorsque l'on met des réactifs A et B en contact, la réaction commence dans le **sens direct** : les réactifs sont consommés et leur vitesse de disparition diminue progressivement.



Analogie de l'équilibre dynamique : le niveau d'eau reste constant car la quantité d'eau qui arrive est exactement compensée par la quantité d'eau qui s'écoule.

En parallèle, les produits C et D se forment puis réagissent à leur tour dans le **sens inverse**, ce qui régénère des espèces A et B.

On atteint alors l'**état d'équilibre dynamique** : les vitesses des réactions directe et inverse sont égales. Les deux transformations continuent d'avoir lieu, mais **les quantités de matière de chaque espèce n'évoluent plus** : on est à l'**état final d'équilibre**.

6.3 Tableau d'avancement d'une réaction équilibrée

👉 Application 6 : Avancement d'une réaction équilibrée

Prenons la réaction équilibrée : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

L'avancement de la réaction est notée x_f (f pour final). C'est l'avancement à l'équilibre. Cet avancement x_f est inférieur à l'avancement maximal x_{\max} qu'aurait eu la réaction si la réaction était totale. $x_f < x_{\max}$

Soient $n_0(A)$, $n_0(B)$ les quantités de matières initiales des réactifs, V le volume réactionnel (volume total) et x_f l'avancement de cette réaction équilibrée.

Faire un tableau d'avancement de cette réaction et exprimer les concentrations à l'équilibre des réactifs et des produits en fonction de $n_0(A)$, $n_0(B)$, V et x_f .

6.4 Taux d'avancement

On définit le **taux d'avancement final τ** (grandeur sans unité) par la relation :

$$\boxed{\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \tau \text{ sans unité (et } \leq 1) \\ x_f \text{ et } x_{\max} \text{ en mol} \end{cases}$$

- x_f est l'avancement final de la réaction ;
- x_{\max} l'avancement maximal, correspondant au cas où la réaction **serait totale**

Pour une réaction équilibrée, le taux d'avancement final est strictement inférieur à 1 (ou 100 %).

Pour une réaction totale, il est égal à 1 (ou 100 %).

📈 Application 7 : taux d'avancement en fonction de pH

Pour la réaction entre un monoacide faible AH et l'eau, on cherche à montrer que le taux d'avancement final peut s'exprimer sous la forme : $\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$

où C = concentration intiale de l'acide apporté et pH est le potentiel hydrogène de la solution.

Pour cela, on s'interessera à la

- **Réaction équilibrée** entre AH et l'eau (avec x_f , avancement final) : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et à la
- **Réaction supposée totale** de AH et l'eau (avec x_{\max}) $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Et on notera V le volume du milieu réactionnel.

7 Évolution spontanée d'un système

7.1 Rappel : réaction chimique équilibrée

On a vu que certaines réactions ne vont pas “jusqu’au bout”, c’est-à-dire qu’à l’état final **réactifs et produits coexistent**. On parle alors d'**équilibre chimique**. Exemple la réaction d’un acide faible dans de l’eau $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

7.2 Quotient de réaction Q_r

Pour une réaction générale : $a \text{ A}_{(\text{aq})} + b \text{ B}_{(\text{aq})} + c \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons d \text{ D}_{(\text{aq})} + e \text{ E}_{(\text{aq})} + f \text{ F}_{(\text{s})}$

On définit le quotient de la réaction à un instant t :
$$Q_r(t) = \frac{[\text{D}]^d \times [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b}$$

Remarques :

- $Q_r(t)$ est une grandeur sans unité : dans l’expression de $Q_r(t)$, chaque concentration doit être normalement divisée par la concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
Comme $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, ces divisions ne changent pas la valeur numérique de $Q_r(t)$, et pour alléger les notations, nous ne les écrirons pas dans l’expression de $Q_r(t)$.

Pour le bac : écrire clairement dans votre copie : « on considère $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour simplifier les notations. ».

- Toutes les concentrations doivent être exprimées en mol.L^{-1} .
- L’espèce solide $\text{F}_{(\text{s})}$ qui précipite n’apparaît pas le quotient de la réaction.
- Dans une solution aqueuse, le solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ n’apparaît pas dans le quotient de la réaction
- $Q_r(t)$ associé à une réaction chimique est calculé à partir des **concentrations des espèces réactives** présentes à un instant t. Il **caractérise l'état du système** à cet instant et permet de prévoir l'évolution du système en le comparant à la **constante d'équilibre K** (voir ci-dessous).

7.3 Constante d'équilibre K

À l’état d’équilibre (état final stable), le quotient prend une **valeur fixe**, propre à la réaction d’équilibre et à la température :
$$K = (Q_r)_{\text{eq}}$$

Remarques :

- K est **indépendante de la composition initiale** du système : quel que soit l’état de départ, l’évolution chimique se poursuit jusqu’à atteindre un état d’équilibre où $(Q_r)_{\text{eq}} = K$.
- K est aussi une grandeur sans unité. Pour simplifier les notations, nous n’écrirons pas explicitement les concentrations standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l’expression de K.

↳ Q_r se calcule à tout instant → il décrit l'**état du système**.

↳ K est la valeur que prend Q_r lorsque le système est à l'**équilibre**.

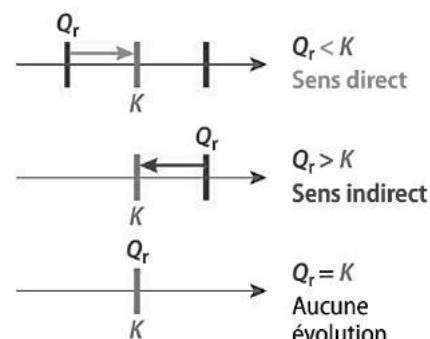
↳ La comparaison Q_r par rapport à K permet de **prévoir le sens d'évolution** :

$$\left\{ \begin{array}{ll} Q_r < K & \Rightarrow \text{sens direct (formation de produits)} \\ Q_r > K & \Rightarrow \text{sens inverse (formation de réactifs)} \\ Q_r = K & \Rightarrow \text{équilibre} \end{array} \right.$$

À retenir :

$$Q_r < K \Rightarrow \text{sens direct et } Q_r > K \Rightarrow \text{sens inverse}$$

Si K est très faible, l'équilibre est fortement déplacé vers les réactifs : la réaction se produit très peu. Si K est très grande, l'équilibre est fortement déplacé vers les produits : la réaction est pratiquement totale.



Application 8 : Constante d'équilibre et quotient

1. Donner le quotient de réaction pour : $S_2O_3^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightleftharpoons S(s) + SO_2(aq) + 3H_2O(l)$

La réaction $CH_3CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3CO_2^{-}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ a pour constante d'équilibre $K(25\text{ }^\circ C) = 1,7 \times 10^{-5}$.

La composition initiale du mélange est $[H_3O^+]_0 = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[CH_3CO_2^-]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[CH_3CO_2H]_0 = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Calculer le quotient initial de la réaction et en déduire le sens d'évolution de la réaction.

7.4 Déduction de l'avancement final d'une réaction à partir des conditions initiales et de K

Soient la réaction équilibrée : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ de constante d'équilibre K.

On note $C_0(A)$ et $C_0(B)$ les concentrations initiales des réactifs, x_f l'avancement final de la réaction et V le volume de la solution réactionnelle.

À l'aide d'un tableau d'avancement, les concentrations à l'état d'équilibre s'écrivent :

$$[A]_{eq} = C_0(A) - a \times \frac{x_f}{V}, [B]_{eq} = C_0(B) - b \times \frac{x_f}{V}, [C]_{eq} = c \times \frac{x_f}{V} \text{ et } [D]_{eq} = d \times \frac{x_f}{V}$$

La constante d'équilibre s'exprime alors en fonction de x_f :

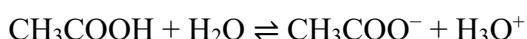
$$K = \frac{([D]_{eq})^d \times ([C]_{eq})^c}{([A]_{eq})^a \times ([B]_{eq})^b} = \frac{(d \times \frac{x_f}{V})^d \times (c \times \frac{x_f}{V})^c}{(C_0(A) - a \times \frac{x_f}{V})^a \times (C_0(B) - b \times \frac{x_f}{V})^b}$$

En connaissant K et les conditions initiales $C_0(A)$ et $C_0(B)$, on peut dans certain cas déterminer x_f en résolvant cette équation.

Lorsque les coefficients stoechiométriques sont tous égaux à 1, l'équation obtenue est généralement du second degré.

Application 9 : Détermination de x_f à partir de K

On considère la réaction de l'**acide éthanoïque** CH_3COOH dans l'eau :



On prépare une solution aqueuse d'acide éthanoïque de **concentration initiale** $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 1 \text{ L}$.

La **constante d'équilibre** à $25^\circ C$ est : $K = 1,8 \times 10^{-5}$

1. Déterminer l'avancement finale x_f de la réaction.

2. Calculer le taux d'avancement final

3. Déterminer le pH final de la solution.

Application 10 : effet peeling de l'acide glycolique

Grâce à son effet peeling, l'acide glycolique (ci-contre) élimine efficacement les cellules mortes, ternes et déshydratées de la surface de l'épiderme. Cette action exfoliante permet donc aux cellules saines d'émerger (renouvellement cellulaire), ce qui redonne de l'éclat et de la luminosité au visage.

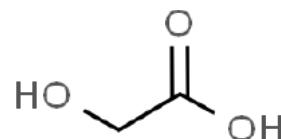
La réaction de l'acide glycolique avec l'eau a comme constante de réaction $K = 10^{-3,6}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide glycolique avec de l'eau.

La quantité de soluté apporté en acide glycolique est $n = C.V$, C étant la concentration de l'acide glycolique et V le volume prélevé de l'acide.

2. Etablir les tableaux d'avancement en faisant l'hypothèse que cette réaction est totale puis que la réaction est équilibrée.

3. Montrer que l'avancement $x_{max} = C.V$ et que $\frac{x_f}{V} = \tau C$; τ étant taux d'avancement de la réaction équilibrée.



4. Exprimer les concentrations à l'équilibre $[C_2H_4O_3]_{eq}$, $[C_2H_2O_3^-]_{eq}$ et $[H_3O^+]_{eq}$ en fonction de taux d'avancement τ .
5. Exprimer la constante de la réaction K en fonction de τ et de C
6. Calculer le taux d'avancement τ pour une concentration en soluté apporté $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

8 Contante d'acidité K_A et pK_A . Force des acides et des bases

8.1 Constante d'acidité K_A d'un couple acide - base

La mise en solution d'un **acide AH faible** dans l'eau conduit à un équilibre chimique (l'eau jouant le rôle de solvant et le rôle de base) : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

(À la différence d'un **acide fort** qui se dissocie totalement dans l'eau.)

La constante d'équilibre associée à cette réaction est appelée **constante d'acidité du couple AH / A⁻**. Elle est notée K_A :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

- $[A^-]_{eq}$, $[H_3O^+]_{eq}$ et $[AH]_{eq}$ sont les concentrations à l'état d'équilibre en mol.L^{-1}
- La constante K_A est **sans unité** (car les concentrations sont rapportées à la concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, que l'on n'écrit pas pour alléger les notations)

On lui associe la grandeur pK_A , également sans unité, définie par : $pK_A = -\log(K_A)$

8.2 Force d'un acide ou d'une base

Un **acide faible** (ou une **base faible**) ne réagit **pas totalement** avec l'eau : l'équilibre est **partiel**.

On peut cependant **classer** les couples acide/base faibles entre eux grâce à la valeur du **pK_A** :

- **Si K_A est grande (donc pK_A petit)**

Les concentrations en H_3O^+ et en A^- sont **importantes** et celle en AH est **faible**.

L'acide **AH se dissocie bien** : il cède facilement un proton.

→ **L'acide AH du couple est fort** (dans l'eau).

→ **La base conjuguée A^- est faible** (elle capte mal H^+).

- **Si K_A est petite (donc pK_A grand)**

Les concentrations en H_3O^+ et en A^- sont **faibles** et celle en AH est **importante**.

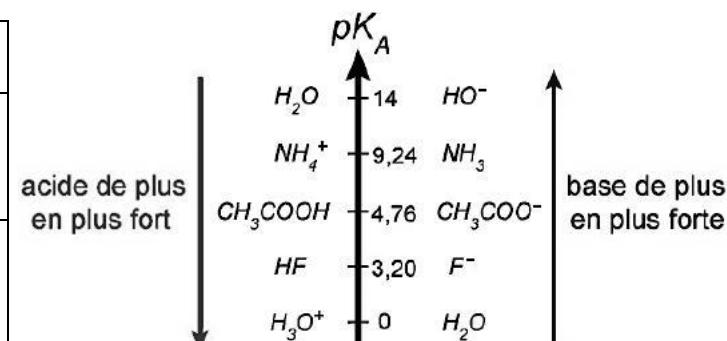
L'acide **AH se dissocie peu** : il cède difficilement un proton.

→ **L'acide AH du couple est faible** (dans l'eau).

→ **La base conjuguée A^- est forte** (elle capte bien H^+).

★ À retenir : $AH / A^- \quad AH \rightleftharpoons A^- + H$

Valeur	Dissociation	Acide AH	Base A^-
K_A grand pK_A petit	AH se dissocie beaucoup	fort	faible
K_A petit pK_A grand	AH se dissocie peu	faible	fort



🧠 Mnémotechnique

$pK_A \downarrow \rightarrow$ acidité \uparrow

$pK_A \uparrow \rightarrow$ basicité \uparrow

Ainsi, même si la transformation n'est jamais totale, le **pK_A permet d'établir une hiérarchie entre les acides et les bases **faibles****.

Application 11 : aspirine

L'acide acétylsalicylique ($C_9H_8O_4$), plus connu sous le nom d'aspirine, est utilisé comme antalgiques et anti-inflammatoires. On étudie une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique de

- volume $V = 50,0 \text{ mL}$
- concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,

Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau vaut $\tau = 22\%$.



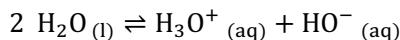
1. L'acide est-il faible ou fort ? Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
2. Déterminer l'avancement maximal x_{\max} , de cette réaction.
3. En déduire la valeur de l'avancement final x_{eq} puis la composition finale du système à l'état final.
4. Exprimer puis calculer la constante d'acidité K_a pour cette réaction.
5. Calculer le pH de la solution d'acide acétylsalicylique. Comparer avec le pH d'une solution d'acide fort ayant la même concentration apportée.

8.3 Cas particulier central : constante d'acidité de l'eau K_e et le produit ionique de l'eau

L'eau est une espèce **amphotère** :

- elle peut agir comme acide du couple H_2O/HO^- et
- comme base du couple H_3O^+/H_2O .

Deux molécules d'eau peuvent donc réagir entre elles selon l'équilibre appelé **autoprotolyse de l'eau** :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est appelée

produit ionique de l'eau et est notée : $K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}$

On associe la grandeur : $pK_e = -\log(K_e)$

À 25°C , on a : $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = 14$

Ainsi, **toute solution aqueuse**, qu'elle soit, acide, basique ou neutre contient toujours des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- , même l'eau « pure ».

Application 12 : les ions présents dans l'eau

Montrer qu'à 25°C , l'eau pure (globalement neutre) contient une faible quantité d'ions H_3O^+ et HO^- et que son pH vaut 7,0.

Comme les deux ions H_3O^+ et HO^- proviennent de la même réaction d'autoprotolyse, leurs concentrations **ne peuvent pas varier indépendamment**.

L'équilibre impose : $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$

Le pH mesure donc directement l'équilibre des deux ions. Ainsi on retrouve les résultats admis au collège.

Solution acide	Solution neutre	Solution basique
$pH < 7$	$pH = 7$	$pH > 7$
$[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$	$[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$	$[HO^-]_{\text{éq}} > [H_3O^+]_{\text{éq}}$

Remarques importantes

- Même l'eau dite « pure » contient des ions H_3O^+ et HO^- : c'est **inévitable** car l'autoprotolyse se produit en permanence.
- Ces concentrations sont très faibles : la conductivité électrique de l'eau pure est donc très faible.

Application 13 : Equilibre ion oxonium, hydroxyle dans les solutions aqueuses

Compléter le tableau suivant :

Solution aqueuse	Acide chlorhydrique HCl	Eau salée H ₂ O + Na ⁺ , Cl ⁻	Ammoniaque NH ₃	Acide éthanoïque CH ₃ COOH	Soude NaOH
[H ₃ O ⁺] _{eq} (mol.L ⁻¹)	1,0.10 ⁻²		6,4.10 ⁻¹⁰		
[OH ⁻] _{eq} (mol.L ⁻¹)				2,9.10 ⁻¹¹	
pH		7,0			11,8
Acide, basique ou neutre ?					

9 pH d'une solution aqueuse

9.1 Solution aqueuse d'un acide fort

Un acide fort est totalement dissocié en solution aqueuse.

Pour une solution d'acide fort monoacide de concentration c, on a : $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(c)$

Remarque : Cette relation est valable tant que la concentration en acide apporté reste suffisante pour que l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable (en pratique $c >> 10^{-7}$ mol.L⁻¹).

Exemple : Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ aura : $pH = -\log(10^{-2}) = 2$

9.2 Solution aqueuse de base forte

Une base forte est totalement dissociée en solution aqueuse.

Pour une base forte monobasique de concentration c, on a : $pH = 14 + \log(c)$

Remarque : Comme précédemment, cette relation n'est valable que si la concentration en soluté apporté reste nettement supérieure à 10^{-7} mol.L⁻¹ afin de négliger l'autoprotolyse de l'eau.

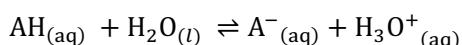
Exemple : Pour une solution de soude (Hydroxyde de sodium) de concentration $c = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ : $pH = 14 + \log(10^{-2}) = 14 - 2 = 12$

Application 14 : pH d'une solution de base forte

En utilisant le produit ionique de l'eau et la définition du pH : $pH = -\log([H_3O^+])$, démontrer que pour une base forte de concentration c, on obtient : $pH = 14 + \log(c)$

9.3 Solution aqueuse d'un acide faible ou de base faible

Un acide faible AH ne se dissocie que partiellement en solution. La réaction avec l'eau est :



La constante d'acidité du couple AH / A⁻ est : $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

Méthode pour déterminer le pH :

- Écrire l'équation de dissociation de l'acide ou de base faible
- Établir le tableau d'avancement (équilibre)
- Appliquer l'expression du K_a
- Résoudre l'équation obtenue pour un avancement x en concentration (Si $K_a \ll 1$, alors x est faible et on peut le négliger devant la concentration initiale de AH),
- Calculer le pH à partir de la concentration de $[H_3O^+]_{eq}$: $pH = -\log([H_3O^+]_{eq}) = -\log(x)$

Application 15 : pH d'une solution d'acide faible

Calculer le pH d'une solution C = 0,02 mol.L⁻¹ d'acide éthanoïque de pK_A = 4,76.

Remarque : pour les acides forts libérant deux ions H⁺ (comme H₂SO₄) ou les bases fortes libérant deux ions HO⁻ (comme Ca(OH)₂), il suffit de remplacer la concentration c par 2c dans les formules du pH.

💡 Remarque : Il existe des espèces qui peuvent libérer **deux protons** (diacides) ou **deux ions hydroxyde** (dibases), comme **H₂SO₄** et **Ca(OH)₂**.

Dans le cas de **Ca(OH)₂**, les deux basicités sont fortes : la dissociation est totale et chaque mole apporte **deux ions HO⁻**. On calcule donc le pH en remplaçant la concentration c par 2c dans la formule :

$$\text{pH} = 14 + \log(2c)$$

En revanche, il n'existe pas de diacide usuel dont les deux acidités soient fortes.

Même **H₂SO₄**, le diacide le plus fort, ne possède qu'une **seule acidité forte** :

- 1^{re} acidité : forte (dissociation totale)
- 2^e acidité : faible (dissociation partielle)

10 Réaction d'un acide faible et une base faible

💧 Application 16 : réaction entre acide et base faible

Soit une réaction acido-basique entre l'acide faible A₁H (couple A₁H / A₁⁻) et la base faible A₂⁻ (couple A₂H / A₂⁻). On supposera que les pKa des couples sont connus : pKa₁ et pKa₂.

1. Écrire l'équation de la réaction étudiée.
2. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction.
3. Exprimer cette constante K en fonction des constantes d'acidité des couples 1 et 2 : K_{a1} et K_{a2}
4. Exprimer K en fonction de pKa₁ et pKa₂

Voir exercice 1

11 Solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le **pH reste pratiquement constant** lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'ions H₃O⁺, de HO⁻, ou lorsqu'on la dilue modérément.

Ces solutions jouent un rôle essentiel dans la régulation du pH de nombreux milieux naturels ou biologiques (comme le **sang**, qui est maintenu autour de pH = 7,4).

Une solution tampon est constituée d'un **acide faible AH** et de sa **base conjuguée A⁻**, présents en **proportions comparables** (souvent un mélange proche de l'équimolaire).

Dans cette configuration, le système possède **deux réservoirs chimiques** :

- la base A⁻ peut **piéger** les ions H₃O⁺ ajoutés : A⁻ + H₃O⁺ → AH + H₂O
- l'acide AH peut **consommer** les ions HO⁻ ajoutés : AH + HO⁻ → A⁻ + H₂O

Ces réactions limitent fortement la variation de [H₃O⁺], et donc **stabilisent le pH**.

Pour que le comportement tampon soit efficace, il faut :

- que **AH et A⁻ soient présents tous les deux** ;
- que leurs quantités soient **du même ordre de grandeur** ;
- que l'on soit à un pH proche de **pKa**, typiquement dans l'intervalle : pH ≈ pKa ± 1

Cette condition correspond précisément à la zone où les deux espèces figurent en proportions significatives dans le **diagramme de prédominance**. (voir plus loin)

12 Relation de Henderson

La relation de Henderson-Hasselbalch permet d'exprimer le **pH d'une solution tampon**, c'est-à-dire un mélange contenant **un acide faible AH** et **sa base conjuguée A⁻** en quantités comparables.

Elle donne une expression simple du pH à partir du **pKa** et du **rapport des concentrations** des deux espèces du couple.

$$\text{Relation Henderson : } \boxed{\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right)} \left\{ \begin{array}{l} \text{pK}_A \text{ du couple AH/A}^- \text{ (sans unité)} \\ [\text{X}]_{\text{éq}} \text{ les concentrations en acide et en base à l'équilibre (en mol. L}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Application 17 : relation de Henderson

On considère la réaction de dissociation d'un acide faible AH dans l'eau. À partir des définitions du pH et du pK_a montrer que le pH montrer que le pH d'un mélange contenant AH et A^- vérifie la relation de Henderson :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right).$$

La relation de Henderson est mathématiquement générale.

En revanche, elle n'est utilisable pour *calculer le pH* que lorsque l'acide faible AH et sa base conjuguée A^- sont tous les deux présents en quantités significatives au départ, c'est-à-dire dans une solution tampon. Dans ce cas seulement, le rapport $[A^-]/[AH]$ est indépendant du degré de dissociation de AH et le pH se calcule directement par cette relation.

1. Dans un tampon, AH et A^- viennent principalement du mélange initial

Une solution tampon est constituée de :

- **une quantité apportée d'acide faible AH**
- **une quantité apportée de base conjuguée A^-**

Ces deux espèces sont **déjà présentes dès le départ**, souvent dans des proportions proches de l'équimolaire. Exemple typique : AH = acide éthanoïque et A^- = ion éthanoate.

Dans ce cas :

- $[A^-]_{initial} \gg$ quantité créée par dissociation de AH
- $[AH]_{initial} \gg$ quantité consommée par réaction avec l'eau

La dissociation de AH n'a presque aucun effet sur les concentrations de AH et A^- , car elles sont présentes en grande quantité au départ.

Conclusion : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \approx \frac{[A^-]_{apporté}}{[AH]_{apporté}}$

Le rapport dépend du mélange préparé, pas de l'équilibre chimique.

Dans une solution tampon, les quantités d'acide faible AH et de base conjuguée A^- proviennent essentiellement du mélange préparé. Leur rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$ est donc indépendant du degré de dissociation et reste pratiquement constant.

C'est ce rapport, librement réglable, qui fixe directement le pH via la relation de Henderson–Hasselbalch.

Ce rapport peut être :

- $1 \rightarrow pH = pK_a$
- $10 \rightarrow pH = pK_a + 1$
- $0,1 \rightarrow pH = pK_a - 1$

Le pH devient réglable par simple mélange, exactement comme on règle une couleur en mélangeant deux peintures.

On peut aussi écrire la relation de Henderson : $\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{(pH-pK_a)}$. Cette écriture est très utile pour préparer une solution tampon au pH voulu.

13 Diagrammes de prédominance et d'abondance d'un couple

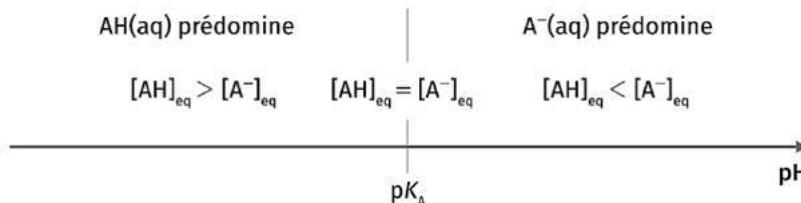
Un diagramme d'abondance (ou de distribution) représente, en fonction du pH, la proportion — souvent exprimée en pourcentage — des deux formes d'un même couple acide–base : l'acide AH et sa base conjuguée A^- . Il permet de visualiser, pour chaque valeur de pH, quelle espèce prédomine et dans quelles proportions elles coexistent.

13.1 Diagramme de prédominance

Un **diagramme de prédominance** indique, en fonction du pH, quelle espèce est majoritaire entre l'acide AH et sa base conjuguée A⁻.

- Pour **pH < pK_a**, c'est la forme acide AH qui prédomine.
- Pour **pH > pK_a**, c'est la forme basique A⁻ qui prédomine.
- Pour **pH = pK_a**, les deux espèces sont présentes **en proportions égales** : $[AH] = [A^-]$

Cette représentation permet de déterminer rapidement l'état dominant d'un couple dans un milieu donné.



On retrouve ces domaines de prédominance en utilisant la relation de Henderson $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$

Application 18 : domaines de prédominance

Pour un mélange contenant à la fois un acide faible AH et sa base conjuguée A⁻, montrer que :

- si $pH < pK_A$, alors $[A^-] < [AH]$: la forme acide **AH** prédomine ;
- si $pH > pK_A$, alors $[A^-] > [AH]$: la forme basique **A⁻** prédomine ;
- si $pH = pK_A$, les deux formes sont en proportions égales.

13.2 Diagramme d'abondance (ou de distribution)

Un **diagramme d'abondance** montre, toujours en fonction du pH, les **proportions relatives** (souvent exprimées en pourcentage) des deux formes AH et A⁻ d'un couple.

Ce diagramme indique donc pour chaque pH :

- la fraction d'acide **non dissociée** AH,
- la fraction de base conjuguée A⁻,
- et la zone où les deux espèces coexistent.

Ces courbes se croisent au niveau de $pH = pK_A$, où chaque espèce représente 50 % du mélange.

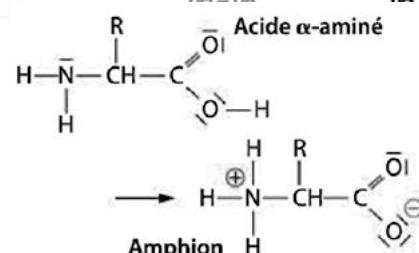
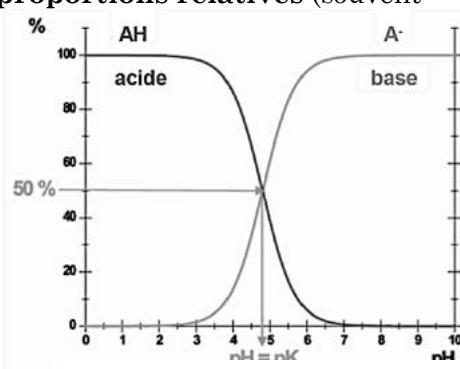
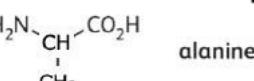
[Voir exercice 2](#)

14 Cas des acides α -aminés (constituants des protéines)

Un **acide α -aminé** est une espèce chimique qui porte, sur le même atome de carbone, deux groupes fonctionnels de natures opposées :

- Une fonction amine (-NH₂), basique
- Une acide carboxylique (-COOH), acide

Exemples : la glycine et lalanine.



14.1 Les deux couples acide / base d'un acide α -aminé

Comme ces deux fonctions peuvent échanger un proton, un acide α -aminé possède **deux couples acide/base distincts** : couple amine -NH₃⁺ / -NH₂ et -COOH / -COO⁻

Chaque couple est caractérisé par un **pK_a** propre, ce qui explique la présence de deux zones de transition sur son diagramme de prédominance.

14.2 Formation de l'amphion (ou zwitterion)

En solution aqueuse, un acide α -aminé peut former un **amphion** (ou **zwitterion**) : une espèce qui porte à la fois une charge positive et une charge négative.

Ce zwitterion apparaît par un **transfert interne de proton** : $-\text{COOH} + -\text{NH}_2 \rightarrow -\text{COO}^- + -\text{NH}_3^+$. Il s'agit d'une **réaction acido-basique interne**, entre le groupe carboxyle (acide) et le groupe amine (base). Cette forme zwitterionique est souvent **majoritaire à pH physiologique**, ce qui explique la neutralité électrique globale de nombreux acides aminés dans le vivant.

14.3 Diagramme de prédominance des acides α -aminée

Application 19 : Diagramme de prédominance des acides α -aminée

Les acides carboxyliques sont, en général, des acides faibles. Leur base conjuguée, appelée ion carboxylate, possède le groupe caractéristique $-\text{COO}^-$.

Le pK_a du couple *acide carboxylique / ion carboxylate* se situe généralement entre 2 et 5, selon la structure de la molécule.

L'acide conjugué d'une amine $R - \text{NH}_2$ est appelé ion alkylammonium $R - \text{NH}_3^+$.

Le couple *ion alkylammonium / amine* constitue un couple acide-base faible, dont le pK_a est généralement compris entre 9 et 11.

1) Donner le diagramme de prédominance d'un acide α -aminé en combinant les diagrammes de prédominance des deux couples :

- le couple *acide carboxylique / ion carboxylate*,
- et le couple *ion alkylammonium / amine*.

2) Est-ce que la forme non ionique de l'acide α -aminé peut exister dans une solution aqueuse ?

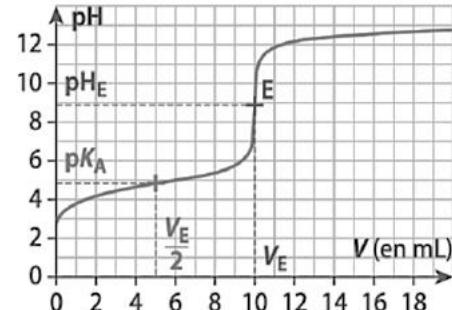
Voir exercice 3

15 Applications

15.1 Demi-équivalence d'un titrage

La **demi-équivalence** d'un titrage est atteinte lorsque l'on a ajouté la moitié du volume équivalent. À ce point, on observe que le pH de la solution est égal au pK_a du couple acide / base du réactif titré.

(Ce résultat s'obtient facilement en réalisant le **tableau d'avancement** du titrage : à la demi-équivalence, les quantités de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- sont égales, d'où $\text{pH} = pK_a$ via la relation de Henderson.)



15.2 Les indicateurs colorés acido-basiques

Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple acide/base faible AH/A^- dont les deux formes possèdent **des teintes différentes**. Après ajout d'un indicateur dans une solution incolore, la **couleur observée** permet donc d'estimer le **pH**, selon que la forme prédominante est AH ou A^- .

Zone de virage

La **zone de virage** est l'intervalle de pH dans lequel l'indicateur change progressivement de couleur.

Dans cette zone, les deux formes AH et A^- sont présentes en proportions comparables..

On admet que zone de virage = [$pK_a - 1$; $pK_a + 1$]

Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique	pH
AH prédomine	pK_a	A^- prédomine	

- Pour $pH < pK_a - 1$: la forme AH prédomine → **teinte acide**.
- Pour $pH > pK_a + 1$: la forme A^- prédomine → **teinte basique**.

Voir exercice 4

Utilisation lors d'un titrage

Un indicateur coloré peut être utilisé lors d'un titrage si **sa zone de virage contient le pH à l'équivalence**. Dans ce cas, le **changement de couleur** observé permet d'identifier le **volume équivalent** avec une bonne précision.

QCM interactif : hatier-clic.fr/pct043 hatier-clic.fr/pct189 question 1 à 7 hatier-clic.fr/pct219

Chapitre 5 : Réactions acide-base ; équilibre chimique	Exercices + TP	Exercices Hatier ⁽¹⁾	Auto-évaluation	
Savoir identifier un acide et une base. Donner leur définition. Savoir retrouver la formule d'un acide à partir de sa base conjuguée et inversement.	TP1	27, 28, 32, 35 p.46 ; 40 p.47 ; 48 p.49		
Être capable d'identifier un transfert d'ion hydrogène (=réaction acide-base) à partir d'observations, de données expérimentales ou de l'équation de réaction	TP1	32, 35 p.46 ; 40 p.47 ; 48 p.49		
Savoir établir l'équation d'une réaction acide-base		33, 35 p.46 ; 37 p.47 ; 48 p.49		
Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.		27, 32, 33, 35 p.46 ; 40 p.47 ; 45 p.48 ; 48 p.49		
Connaître quelques couples acide-base, leur formule semi-développée et leur schéma de Lewis : Acide carboxylique/ion carboxylate, ion ammonium/amine, acide carbonique/ion hydrogénocarbonate. Les couples de l'eau H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^-	Cours	33 p.46 ; 37 p.47 ; 42 p.48 ; 48 p.49		
Savoir calculer un pH en connaissant la concentration en ions oxonium d'une solution. Inversement, savoir retrouver la concentration en H_3O^+ connaissant le pH d'une solution	TP1	27, 28 et 30 p.74 ; 40 p.75 ; 59 p.78		
Savoir différencier une réaction totale et une réaction non-totale et la modéliser. Déterminer un taux d'avancement final et le relier au caractère total ou non d'une réaction.		34 p.194 ; 44 p.195 ; 49 p.196 ; 62 p.198		
Savoir déterminer un quotient de réaction. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction.		30, 32 et 33 p.194 ; 41, 44 p.195 ; 59 p.198		
Définir un état d'équilibre dynamique et le relier à une constante d'équilibre. Montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du mélange.	TP2	34 p.194 ; 44 p.195 ; 49 p.196 ; 59, 62 p.198 ; 68 p.202		
Savoir définir et calculer un K_a et son pK_a . Pouvoir l'estimer à partir de la mesure d'un pH. Connaître la constante ionique de l'eau K_e .	TP2	31, 33 p.224 ; 39 p.225 ; 44 p.226		
Associer le caractère fort d'un acide (ou d'une base) à la transformation totale (ou quasi-totale) de celui-ci avec l'eau. Comparer la force des acides (ou bases) faibles dans l'eau entre eux.	TP2	33 p.224 ; 53 p.228		
Savoir calculer un pH pour des acides (ou bases) forts ou faibles. Prévoir la composition finale d'une solution d'acides (ou bases) forts ou faibles.		39, 40, 41 p.225 ; 53 p.228		
Représenter et exploiter un diagramme de prédominance ou d'abondance. Cas des acides α -aminés.	TP3	26 p.221 ; 36 p.224 ; 44, 46 p.226		
Justifier le choix d'un indicateur coloré.	Ex.4	48 p.226		
Définir une solution tampon.	Ex.5	51 p.227 ; 56 p.229		

¹ Les exercices ne seront pas tous corrigés, mais les corrections de ceux non corrigés en classe seront mises sur Google Classroom.

Exercice 1 : acide lactique

L'acide lactique a pour formule brute $C_3H_6O_3$ et comme formule semi-développée $CH_3CHOHCOOH$.

Lors des efforts, les cellules des muscles produisent l'acide lactique. Lorsque l'acide lactique produit dans une cellule musculaire est transféré dans le sang, il réagit avec les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- .

1. Ecrire la formule développée de l'acide lactique et entourer puis nommer les différents groupes fonctionnels de la molécule. Écrire sa base conjuguée.

Donnée :

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau donne de

l'acide carbonique : $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$

HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate

$pK_a(H_2CO_3 / HCO_3^-) = pK_a1 = 6,1$

$C_3H_6O_3$: acide lactique

$C_3H_5O_3^-$: ion lactate

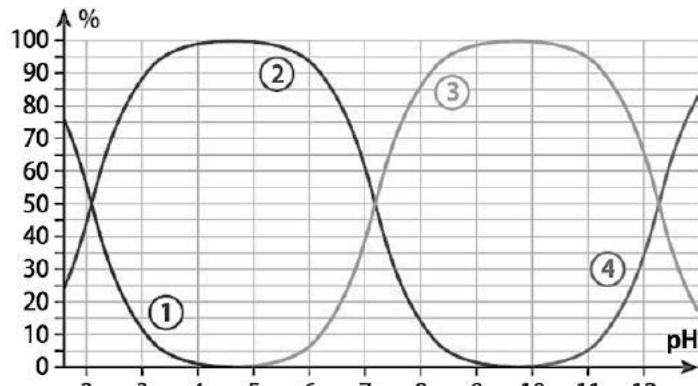
$pK_a(\text{acide lactique} / \text{lactate}) = pK_a2 = 3,6$

2. Calculer la constante de la réaction : acide lactique + $HCO_3^- \rightleftharpoons$ ion lactate + $CO_2 + H_2O$

3. En déduire si l'on obtient peu ou beaucoup d'ions lactate à l'équilibre.

Exercice 2 : acide phosphorique

L'acide phosphorique de formule H_3PO_4 est un triacide, noté H_3A , présent dans les boissons au cola mais également dans des milieux biologiques tels que le sérum, liquide sanguin, ou l'urine. Le diagramme de distribution ci-contre indique le pourcentage de chaque espèce en solution lorsque le pH varie.



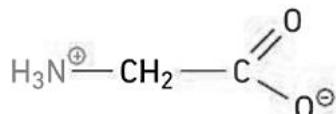
1. Quels sont les différents couples acide-base associés à l'acide phosphorique ? Identifier chacune des courbes.
2. Quelles espèces ont un caractère amphotère ?
3. En déduire les pK_a des trois couples mis en jeu.
4. Déterminer pour quels pH une solution contient 90 % de l'espèce HA^{2-} .
5. Déterminer les pourcentages des espèces présentes dans une solution de $pH = 3,0$. Si la concentration en acide phosphorique apporté vaut $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer les concentrations des formes présentes à ce pH.
6. Sachant que le pH du sérum vaut 7,4, que celui de l'urine est voisin de 6,0 et que celui des boissons au cola est proche de 2,5, indiquer les espèces prédominantes dans chacune de ces solutions.

Exercice 3 : glycine

Les graines de tournesol sont riches en glycine, un acide aminé au goût sucré.

La glycine, parfois utilisée pour son goût sucré dans des édulcorants ou en tant qu'exhausteur de goût (E640), est le plus simple des acides aminés qui constituent les protéines.

Elle peut notamment exister à certains pH sous la forme d'un zwitterion dont la formule semi-développée est représentée ci-contre :



1. Donner le schéma de Lewis du zwitterion représenté.
2. Montrer qu'il s'agit d'une espèce amphotère en donnant le schéma de Lewis de son acide conjugué, puis de sa base conjuguée.

Les deux constantes d'acidité de la glycine sont :

- $pK_{a1} = 2,3$ (formule acide \rightarrow zwitterion)
- $pK_{a2} = 9,6$ (zwitterion \rightarrow forme basique)

3. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine.

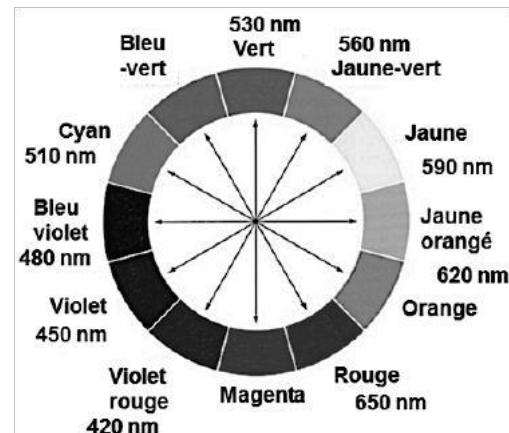
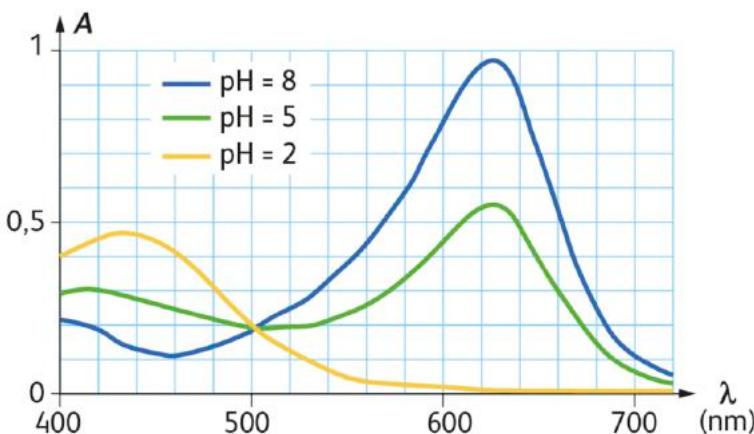
4. Indiquer les formes dominantes de la glycine et les rapports $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ pour les pH = 1, 6 et 12.

Exercice 4 : indicateur coloré vert de bromocrésol

Notations :

- VBC : vert de bromocrésol
- Forme acide de l'indicateur coloré HIn
- Forme basique de l'indicateur coloré In⁻
- Couple HIn / In⁻

On mesure l'absorbance de VBC dans trois solutions de pH = 2, pH = 5 et pH = 8. La concentration des colorants est identique dans les trois cas.



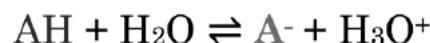
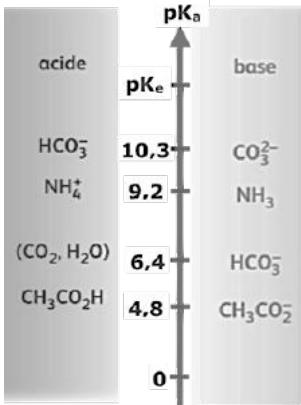
1. Déterminer les couleurs des solutions de VBC pour pH = 2 et pH = 8
2. Estimer le pK_a du couple HIn / In⁻
3. Déterminer l'intervalle de pH où se produit le changement de teinte.
4. Faire le diagramme de prédominance sur un axe de pH en précisant les zones où les formes acide HIn et basique In⁻ sont majoritaires.

Exercice 5 : solution tampon pour une culture de cellules

On souhaite préparer une solution tampon, destinée à une culture de cellules, dont le pH doit rester voisin de 4,7. Comment doit-on s'y prendre ?

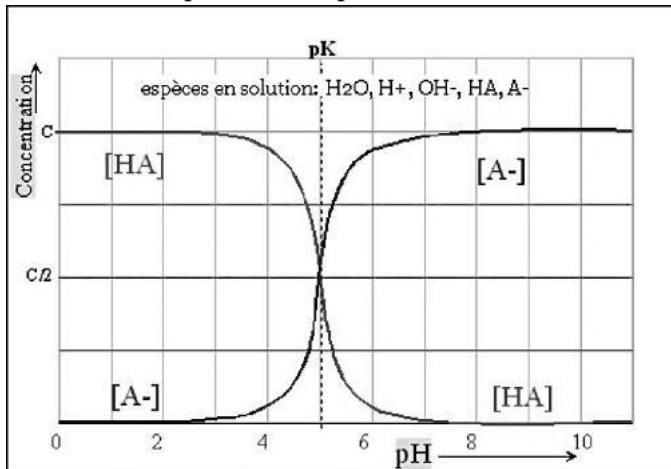
Document 1 lien entre le pKa et le pH pour une solution d'acide et de base faible.





$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

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

Document 2 Diagramme d'abondance pour un couple d'acide et de base faible de $pK_a = 5$ 

- Quel est l'effet de l'ajout de faible quantité d'acide fort (H_3O^+) ou de base forte (HO^-) sur une solution tampon ?
- Que doivent devenir les ions H_3O^+ et HO^- ajoutés dans une solution tampon ?
- En déduire les espèces chimiques que doit contenir une solution tampon.
- Quelle est la zone de pH de la courbe du document 2 pour laquelle la variation de pH est faible quand la composition de la solution est modifiée ?
- En vous aidant du document 1, proposer la composition d'une solution tampon.
- Comment préparer 100 mL d'une solution tampon à partir des solutions disponibles suivantes : acide éthanoïque à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et éthanoate de sodium à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Exercice 6 : Aie ! J'ai une crampe

Document 1 : Métabolisme basal

Bac 2004 Polynésie

Lors du métabolisme basal de l'homme, l'énergie nécessaire provient de la transformation en milieu oxygéné du glucose en dioxyde de carbone et eau. Le dioxyde de carbone est transporté par le sang jusqu'aux poumons où il est alors éliminé par ventilation.

Lors d'un effort physique intense, les besoins énergétiques des muscles augmentent : le métabolisme basal augmente ainsi que la ventilation.

Dans certains cas, lorsque la ventilation est insuffisante, l'énergie nécessaire au fonctionnement du muscle devient insuffisante : la crampe apparaît. Il se forme, dans la cellule musculaire, de l'acide lactique qui lorsqu'il passe dans le sang, provoque une diminution locale de son pH du fait de la création en abondance de dioxyde de carbone dissous dans le sang. Cette diminution du pH sanguin déclenche des ordres hypothalamiques qui vont amplifier la ventilation.

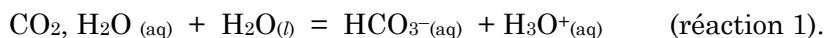
Le but de cet exercice est d'expliquer, de façon très simplifiée, les processus mis en jeu lors de l'apparition d'une crampe.

1 - pH du sang et maintien de sa valeur :

Le sang est constitué d'un liquide plasmatique (contenant entre autres les globules et les plaquettes), qui peut être assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH (d'une valeur voisine de 7,4) est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles fluctuations. Dans le cas contraire, de fortes fluctuations nuiraient gravement à la santé.

Le maintien de la valeur du pH se fait par deux processus :

- Le premier met en œuvre un ensemble d'espèces chimiques régulatrices dont notamment le couple acide-base CO_2 , H_2O / HCO_3^- (couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate) grâce à l'équilibre :



- Le deuxième processus physico-chimique est la respiration.

A une température de 37°C on donne :

- pH d'un sang artériel « normal » : 7,4
- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$

1.1. a) Donner l'expression de la constante d'acidité K_a_1 associée au couple régulateur (réaction 1).

En déduire la relation entre le pH et le pK_a_1 du couple CO_2 , $\text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

- b)** Calculer alors la valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$ dans le sang artériel normal.

- c)** Lors d'un effort physique, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang, au voisinage du muscle, augmente. Comment devrait varier le pH du sang ?

Pour éviter cette variation du pH du sang, l'hémoglobine contenue dans ce dernier et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone.

Le transport des gaz dissous dans le sang peut être modélisé par l'équilibre :



Où Hb représente l'hémoglobine du sang.

1.2. Répondre qualitativement aux questions suivantes :

- a)** Au voisinage du poumon la quantité de O_2 dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?
- b)** Au voisinage du muscle la quantité de CO_2 dissous augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre 2 ?
- c)** Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

2. L'acide lactique

L'acide lactique a pour formule $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$. Sa base conjuguée est l'ion lactate $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COO}^-$.

2.1. Donner la formule développée de l'acide lactique ; entourer et nommer les différents groupes fonctionnels de la molécule.

2.2. Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

2.3. Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

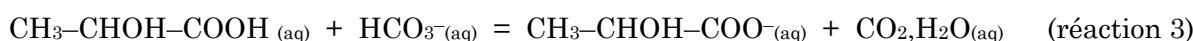
2.4. Dans la cellule musculaire, l'acide lactique est formé à partir de l'acide pyruvique de formule $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$. La transformation produite est une oxydoréduction faisant intervenir le couple acide pyruvique / acide lactique.

Écrire la demi-équation électronique associée au couple.

S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction de l'acide pyruvique dans la cellule musculaire ?

3. Variation locale du pH sanguin en l'absence des processus de maintien :

Lorsque l'acide lactique produit dans la cellule musculaire est en partie transféré dans le sang, il réagit avec les ions hydrogénocarbonate selon l'équation :



Données à 37°C :

Pour le sang avant l'effort :

$$- [\text{HCO}_3^{-}]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- \text{pKa} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^{-}) = \text{pKa}_1 = 6,1$$

$$- \text{pKa} (\text{acide lactique} / \text{ion lactate}) = \text{pKa}_2 = 3,6$$

On considère un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang « après » effort dans lequel apparaît $n_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide lactique

3.1. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction 3.

3.2. En supposant la transformation totale, faire le tableau d'avancement de la réaction

3.3. Calculer alors pour le sang après effort : $[\text{HCO}_3^{-}]_f$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$.

3.4. En utilisant la relation établie au 1.1.a) calculer le pH local du sang après effort.

Exercice 7 : Détartrant et acide citrique

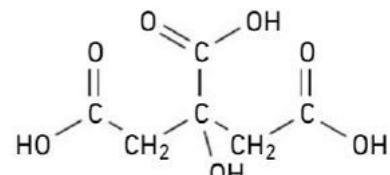
L'acide citrique est un triacide présent en abondance dans le citron. La synthèse mondiale approche deux millions de tonnes par an. Il est utilisé dans les boissons, les cosmétiques, en pharmacie, etc.

Dans le commerce, on peut le trouver sous forme de poudre blanche anhydre ou monohydratée. Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés acido-basiques de l'acide citrique, dont la molécule est représentée ci-contre, de trouver la forme présente dans un détartrant et de déterminer la pureté d'un produit commercial.

Données :

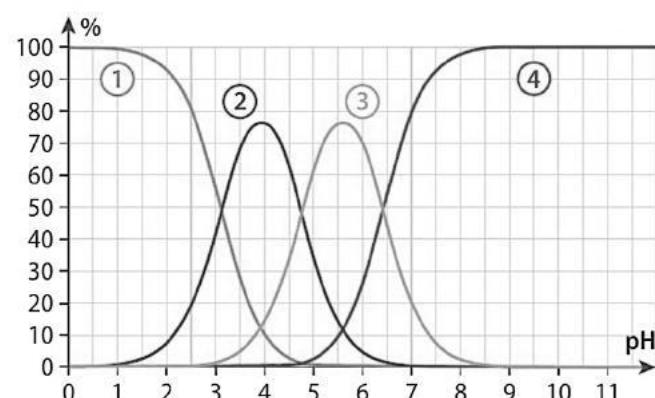
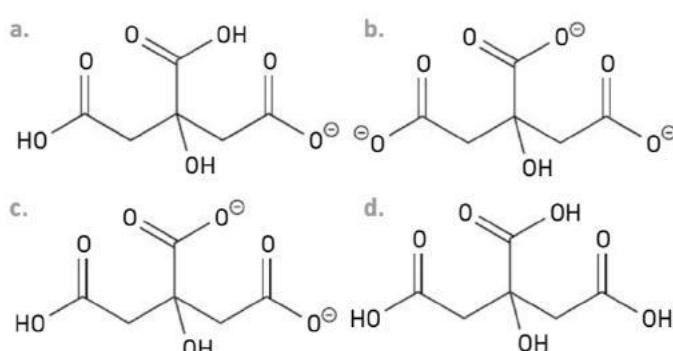
Masse molaire de l'acide citrique anhydre : $M_1 = 192,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de l'acide citrique hydraté : $M_2 = 210,0 \text{ g.mol}^{-1}$



Représentations des différentes espèces acido-basiques des couples de l'acide citrique :

Diagramme d'abondance de ces différentes espèces :



1. Pourquoi l'acide citrique est-il qualifié de « triacide » ?

2. Associer chaque espèce acido-basique a, b, c et d à une courbe ①, ②, ③ ou ④ du diagramme de l'abondance. Justifier.

3. À quelle grandeur acido-basique particulière correspond la valeur de pH égale à 3,2 ? Justifier.

Le pH d'une solution aqueuse d'acide citrique de concentration 15 mmol.L⁻¹ est d'environ 2,5.

4. Quelles sont les formes (a, b, c et d) de l'acide citrique présentes dans cette solution ? Estimer leurs proportions relatives.
5. Soit C la concentration initiale de l'acide apporté. Écrire la relation de conservation des espèces qui relie C et les différentes concentrations des espèces présentes dans la solution à l'équilibre pour le pH = 2,5.
6. En utilisant la relation de Henderson et la relation établie à la question précédente, trouver l'expression des concentrations des espèces présentes dans une solution d'acide citrique de pH = 2,5 en fonction de C, du pH et de pKa de couple dans la solution. Calculer ces concentrations.

Autres exercices de Bac

- [L'acide lactique à la base de composés « verts »](#)
- [L'eau distillée et son pH](#)

