

Réactions acide-base

« 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 HCl(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.

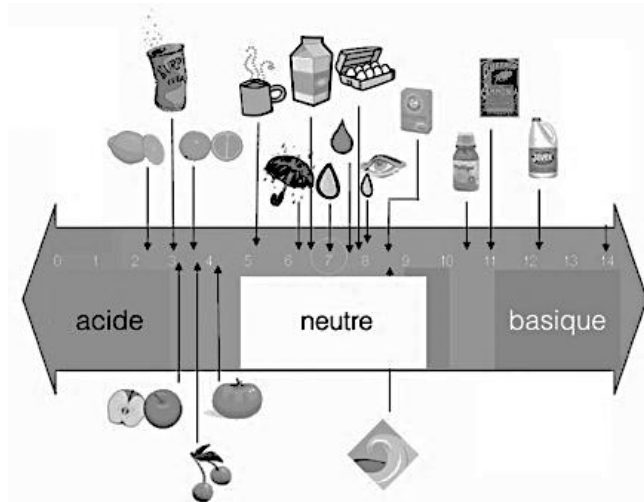
1. Calculer la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H})$.
2. En utilisant cette valeur, indiquer si la liaison H–Cl est :
 - apolaire ;
 - polarisée ;
 - ionique.
3. Représenter la structure de Lewis de la molécule HCl en indiquant clairement la polarisation (δ^+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

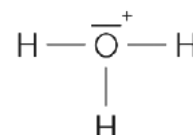


2 Acide et base (selon Brønsted 1879-1947)

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⁺ : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

 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 : $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}$ ou $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$

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 : $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

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** : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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 : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

 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 « $\rightleftharpoons$ » à la place de la fêche « $\rightarrow$ »
- 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** : $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}$ ou encore $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

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 : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

On utilise la double flèche ($\rightleftharpoons$) 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	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
Acide nitrique	HNO ₃	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$
Acide sulfurique (1ère étape)	H ₂ SO ₄	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

Bases fortes

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Soude (Hydroxyde de sodium)	NaOH	$\text{NaOH(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
Potasse (Hydroxyde de potassium)	KOH	$\text{KOH(s)} \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Acides faibles

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Acide éthanóïque	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
Acide carbonique	H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$

Bases faibles

Nom	Formule	Réaction dans l'eau
Ammoniac	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

3 Couple acide-base

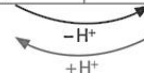
Lorsqu'un acide noté AH est dissous dans l'eau, il peut céder un proton (H^+) à une molécule d'eau. La réaction s'écrit : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

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 : $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

Exemples de couples Acide / Base

Acide	Base
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-
NH_4^+	NH_3
H_3O^+	H_2O
H_2O	HO^-
H_2SO_4	HSO_4^-
HSO_4^-	SO_4^{2-}

**Application 2 : Exemples de couples acide / base**

- Donner le couple acide-base de l'acide éthanóïque CH_3COOH . Préciser l'atome d'hydrogène labile (celui qui peut être cédé sous forme de H^+). Justifier en utilisant la structure de la molécule.
- Représenter en Lewis l'acide CH_3COOH et la base conjuguée.
- Donner le couple acide-base de la base ammoniac NH_3 .
- Représenter en Lewis la base NH_3 et l'acide conjugué.

Le dioxyde de carbone CO_2 dissous dans l'eau forme de l'acide carbonique H_2CO_3 selon :

- Dissolution : $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{aq})}$
- Hydratation (réaction limitée) : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

- Représenter en Lewis l'acide carbonique
- Donner les formules chimiques du couple acide-base acide carbonique / ion hydrogénocarbonate
- Représenter en Lewis l'ion hydrogénocarbonate
- Donner les formules chimiques du couple acide-base ion hydrogénocarbonate / ion carbonate
- Représenter en Lewis l'ion carbonate

3.1 Couples de l'eau

L'eau peut jouer les deux rôles :

- Donner H^+ $\rightarrow$ se comporte comme un acide
- Capturer H^+ $\rightarrow$ 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

- Donner les deux couples acide-base de l'eau (lorsqu'elle agit comme acide et lorsqu'elle agit comme base).
- 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.

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)	$\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$	$\text{Ox} + n \text{e}^- = \text{Red}$
Notion de force	Acide/base fort(e) et donc réaction totale : « $\rightarrow$ » utilisé Acide/base faible et donc équilibre : « $\rightleftharpoons$ » 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.

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^- .

1. Identifier les deux couples acide-base mis en jeu
2. Dans chaque couple, repérer l'acide et la base intervenant dans la réaction
3. Écrire la demi-équation acide-base associée à chacun de ces couples.
4. 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 :

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

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

Remarque :

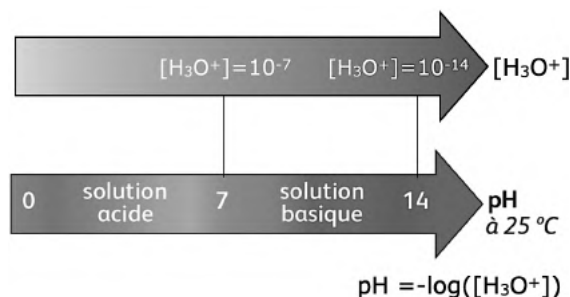
Le logarithme ne peut prendre pour argument qu'un **nombre sans unité**. Formellement, on devrait écrire : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}\right)$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration standard)

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 oxonium 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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 ?

Application 6 : 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 : $\tau = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$

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

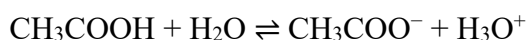
Pour cela, on s'intéressera à la

- **Réaction équilibrée** entre AH et l'eau (avec x_f , avancement final) : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ et à la
- **Réaction supposée totale** de AH et l'eau (avec x_{max}) $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Et on notera V le volume du milieu réactionnel.

Application 7 : Détermination de x_f à partir de K

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



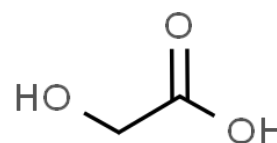
On prépare une solution aqueuse de cet acide de **concentration initiale** $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 1 \text{ L}$. La **constante d'équilibre** à 25 °C est : $K = 1,8 \times 10^{-5}$

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 8 : 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 $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

6 Contante d'acidité K_a et pK_a . Force des acides et des bases

6.1 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 **contante 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 : $pK_a = -\log(K_a)$

6.2 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**.

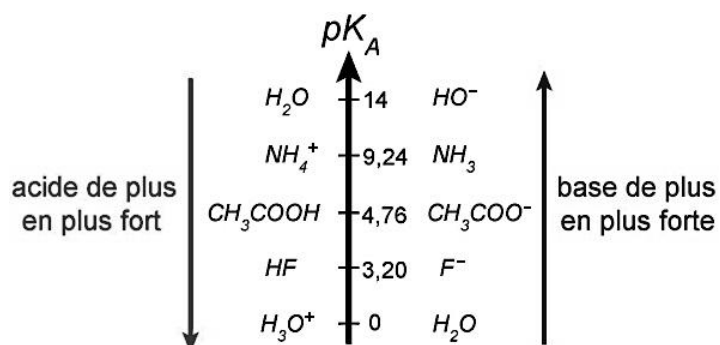
L'acide **AH se dissocie peu** : il cède difficilement un proton.

→ **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 9 : 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.

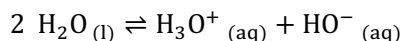


6.3 Cas particulier central : constante d'acidité de l'eau K_e et le produit ionique de l'eau

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 : $K_e = [H_3O^+]_{\text{eq}} \times [HO^-]_{\text{eq}}$

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 10 : 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
$pH < 7$	$pH = 7$	$pH > 7$
$[H_3O^+]_{\text{eq}} > [HO^-]_{\text{eq}}$	$[HO^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}}$	$[HO^-]_{\text{eq}} > [H_3O^+]_{\text{eq}}$

Remarques importantes

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

🔧 Application 11 : Equilibre ion oxonium, hydroxyle dans les solutions aqueuses

Compléter le tableau suivant :

Solution aqueuse	Acide chlorhydrique HCl	Eau salée $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+, \text{Cl}^-$	Ammoniaque NH_3	Acide éthanoïque CH_3COOH	Soude NaOH
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (mol.L ⁻¹)	$1,0.10^{-2}$		$6,4.10^{-10}$		
$[\text{OH}]_{\text{eq}}$ (mol.L ⁻¹)				$2,9.10^{-11}$	
pH		7,0			11,8
Acide, basique ou neutre ?					

7 pH d'une solution aqueuse

7.1 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 : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(c)$

🔍 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 $c \gg 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).

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

7.2 Solution aqueuse de base forte

Une base forte est totalement dissociée en solution aqueuse.

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

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

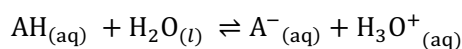
👉 Exemple : Pour une solution de soude (Hydroxyde de sodium) de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:
 $\text{pH} = 14 + \log(10^{-2}) = 14 - 2 = 12$

🔧 Application 12 : pH d'une solution de base forte

En utilisant le produit ionique de l'eau et la définition du pH : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$, démontrer que pour une base forte de concentration c , on obtient : $\text{pH} = 14 + \log(c)$

7.3 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 : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$

Méthode pour déterminer le pH connaissant K_a :

- 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) = -\log(x)$

Application 13 : pH d'une solution d'acide faible

Calculer le pH d'une solution $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide éthanóïque de $pK_A = 4,76$.

 Remarque : Il existe des espèces qui peuvent libérer **deux protons** (diacides) ou **deux ions hydroxyde** (dibases), comme H_2SO_4 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 H_2SO_4 , le diacide le plus fort, ne possède qu'une **seule acidité forte** :

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

8 Réaction d'un acide faible et une base faible

Application 14 : réaction entre acide et base faible

Soit une réaction acido-basique entre l'acide faible A_1H (couple $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$) et la base faible A_2^- (couple $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$). On supposera que les pK_a des couples sont connus : pK_{a1} et pK_{a2} .

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 pK_{a1} et pK_{a2}

9 Solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le **pH reste pratiquement constant** lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'ions H_3O^+ , 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 $\text{pH} = 7,4$).

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 H_3O^+ ajoutés : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$
- l'acide AH peut **consommer** les ions HO^- ajoutés : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Ces réactions limitent fortement la variation de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 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 **pK_a** , typiquement dans l'intervalle : $\text{pH} \approx pK_a \pm 1$

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

10 Relation de Henderson

La relation de Henderson–Hasselbalch permet d'estimer le pH d'une solution contenant simultanément un acide faible AH et sa base conjuguée A^- en quantités significatives. Elle s'applique notamment aux solutions tampons. Elle relie le pH au pK_a du couple et au rapport des concentrations des deux espèces.

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

Application 15 : 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 d'un mélange contenant AH et A^- vérifie la relation de Henderson :

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

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

En effet, dans une solution tampon, les concentrations de AH et de A^- apportées lors de la préparation du mélange sont généralement beaucoup plus grandes que les variations de concentrations dues à l'établissement de l'équilibre. L'équilibre existe toujours, mais il ne modifie que très faiblement les concentrations initialement apportées.

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

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

Ce rapport peut être :

- $1 \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$
- $10 \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + 1$
- $0,1 \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a - 1$

👉 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 : $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$. Cette écriture est très utile pour préparer une solution tampon au pH voulu.

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

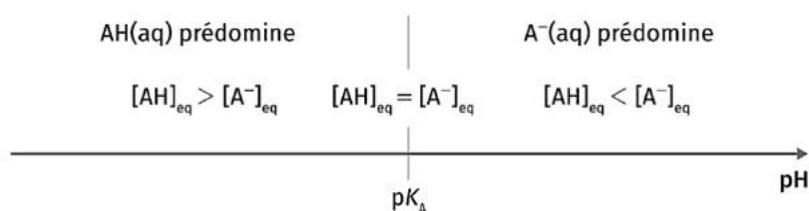
Un diagramme d'abondance (ou de distribution) représente, en fonction du pH, la proportion — souvent exprimée en pourcentage — des deux formes d'un même couple acide–base : l'acide AH et sa base conjuguée A^- . Il permet de visualiser, pour chaque valeur de pH, quelle espèce prédomine et dans quelles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

11.1 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** : $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

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

Application 16 : Acide éthanoïque

1. Identifier le couple acide-base de l'acide éthanoïque. On donne $pK_a = 4,76$ pour ce couple.
2. Tracer le diagramme de prédominance associé à ce couple.
3. Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque est mesuré et vaut 8,0. Déterminer l'espèce majoritaire dans cette solution.

Application 17 : domaines de prédominance

Pour une solution contenant à la fois un acide faible AH et sa base conjuguée A^- , utiliser la relation de Henderson pour 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.

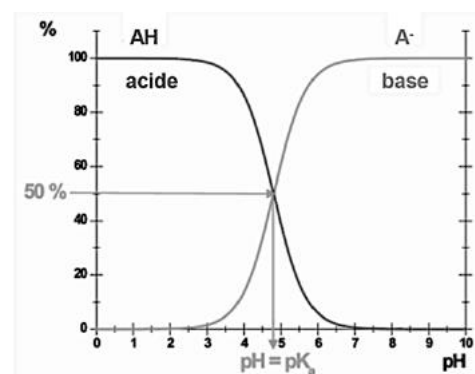
11.2 Diagramme d'abondance (ou de distribution)

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.

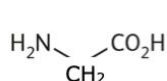
Ces courbes se croisent au niveau de $pH = pK_a$, où chaque espèce représente 50 % du mélange.

**12 Cas des acides α -aminés (constituants des protéines)**

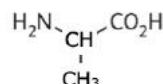
Un **acide α -aminé** est une espèce chimique qui porte, sur le même atome de carbone, deux groupes fonctionnels de natures opposées :

- Une fonction amine ($-NH_2$), basique
- Une acide carboxylique ($-COOH$), acide

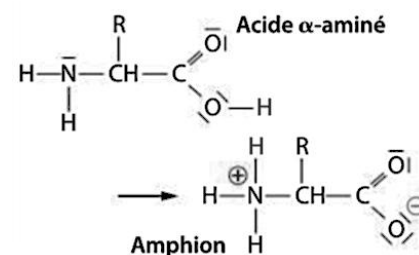
Exemples : la glycine et l'alanine.



glycine



alanine

**12.1 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 $-NH_3^+ / -NH_2$ 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.

12.2 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** : $-COOH + -NH_2 \rightarrow -COO^- + -NH_3^+$

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.

12.3 Diagramme de prédominance des acides α -aminés

Application 18 : Diagramme de prédominance des acides α -aminés

Les acides carboxyliques sont, en général, des acides faibles. Leur base conjuguée, appelée ion carboxylate, possède le groupe caractéristique 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 $\text{R} - \text{NH}_2$ est appelé ion alkylammonium $\text{R} - \text{NH}_3^+$.

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*.

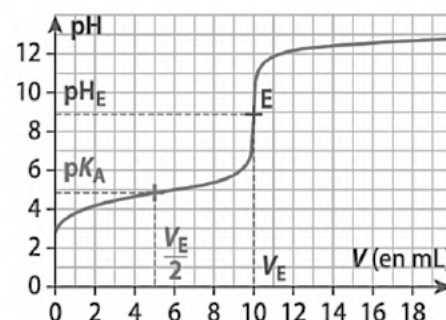
2) Est-ce que la forme non ionique de l'acide α -aminé peut exister dans une solution aqueuse ?

13 Application : titrage pH-métrique

13.1 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 $\text{pH} = \text{pK}_a$ via la relation de Henderson.)



13.2 Les indicateurs colorés acido-basiques

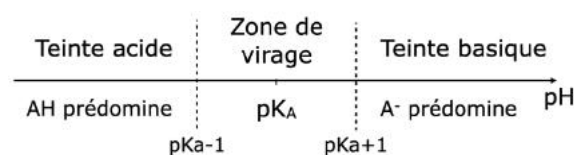
Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple acide/base faible AH/A^- dont les deux formes possèdent **des teintes différentes**. Après ajout d'un indicateur dans une solution incolore, la **couleur observée** permet donc d'estimer le **pH**, selon que la forme prédominante est AH ou A^- .

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 = $[\text{pK}_a - 1 ; \text{pK}_a + 1]$

- Pour $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$: la forme AH prédomine → **teinte acide**.
- Pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$: la forme A^- prédomine → **teinte basique**.



Utilisation lors d'un titrage

Un indicateur coloré mélangé avec le titré 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 lors de l'ajout du titrant permet d'identifier le **volume équivalent**.

Plan de travail

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

Exigences et capacités exigibles du Chapitre 5 : Réactions acide-base	Exercices + TP	Exercices Hatier
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 à partir d'observations, de données expérimentales ou de l'équation de réaction	Appli. 1 TP1	32, 35 p.46 ; 40 p.47 ; 48 p.49
Savoir établir l'équation d'une réaction acide-base	Appli.4	33, 35 p.46 ; 37 p.47 ; 48 p.49
Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.	Appli.3	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 $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	Appli.2	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	Appli.5 et 6 TP1	27, 28 et 30 p.74 ; 40 p.75 ; 59 p.78
Savoir définir et calculer un K_a et son $\text{p}K_a$. Pouvoir l'estimer à partir de la mesure d'un pH. Connaître la constante ionique de l'eau K_e .	Appli.7 à 9 Appli.10, 14 Ex. 6 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 Ex.6	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.	Appli.12, 13	39, 40, 41 p.225 ; 53 p.228
Représenter et exploiter un diagramme de prédominance ou d'abondance. Cas des acides α -aminés.	Appli. 15 à 18 TP3 Ex. 7	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

Exercice 1 : acide lactique

L'acide lactique a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ et comme formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$.

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^- .

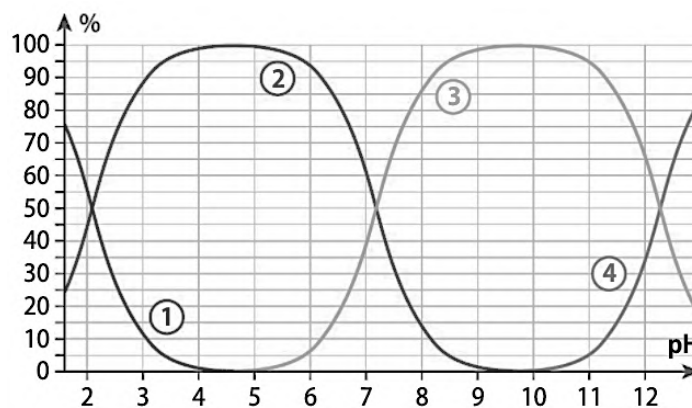
1. Ecrire la formule développée de l'acide lactique et entourer puis nommer les différents groupes fonctionnels de la molécule. Écrire sa base conjuguée.

Donnée : Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau donne $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: acide lactique
 de l'acide carbonique : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$: ion lactate
 HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate $\text{p}K_a$ (acide lactique / lactate) = $\text{p}K_a2 = 3,6$
 $\text{p}K_a$ ($\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$) = $\text{p}K_a1 = 6,1$

2. Calculer la constante de la réaction : acide lactique + $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons$ ion lactate + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
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.



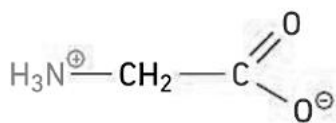
1. Quels sont les différents couples acide-base associés à l'acide phosphorique ? Identifier chacune des courbes.
2. Quelles espèces ont un caractère amphotère ?
3. En déduire les pK_a des trois couples mis en jeu.
4. Déterminer pour quels pH une solution contient 90 % de l'espèce HA^{2-} .
5. Déterminer les pourcentages des espèces présentes dans une solution de $\text{pH} = 3,0$. 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 :

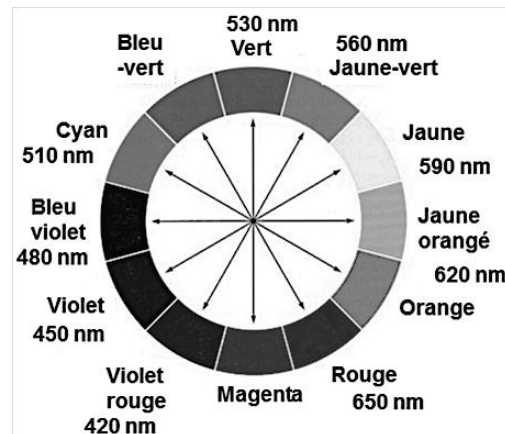
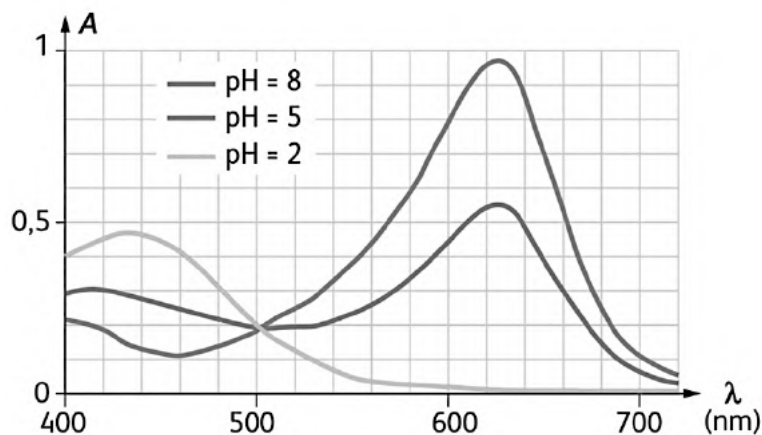
- $\text{pK}_{a1} = 2,3$ (formule acide $\rightarrow$ zwitterion)
 - $\text{pK}_{a2} = 9,6$ (zwitterion $\rightarrow$ forme basique)
3. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine.
 4. Indiquer les formes dominantes de la glycine et les rapports $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$ pour les $\text{pH} = 1, 6$ 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 $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 8$. 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.

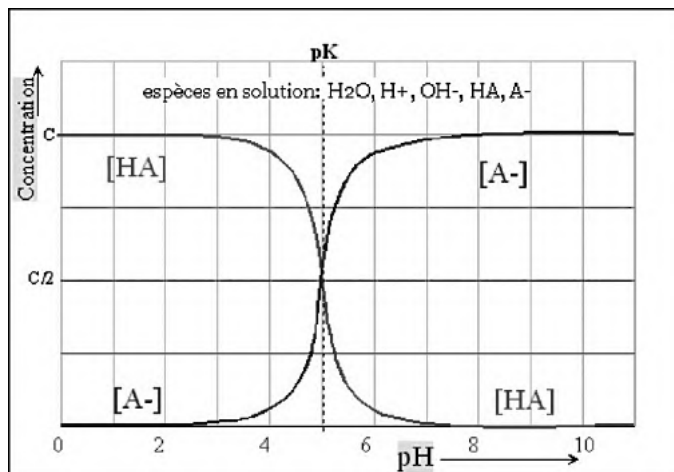
Exercice 5 : solution tampon pour une culture de cellules

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 pK_a de quelques couples acide-base :

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

acide	pK_a	base
HCO_3^-	10,3	CO_3^{2-}
NH_4^+	9,2	NH_3
(CO_2, H_2O)	6,4	HCO_3^-
CH_3CO_2H	4,8	$CH_3CO_2^-$
	0	



1. Quel est l'effet de l'ajout de faible quantité d'acide fort (H_3O^+) ou de base forte (HO^-) sur une solution tampon ?
2. Que doivent devenir les ions H_3O^+ et HO^- ajoutés dans une solution tampon ?
3. En déduire les espèces chimiques que doit contenir une solution tampon.
4. 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 ?
5. En vous aidant du document 1, proposer la composition d'une solution tampon.
6. 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 $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Document 1 : Métabolisme basal

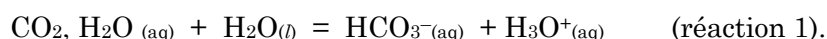
Les muscles tirent leur énergie de la transformation du glucose en présence de dioxygène. Lors d'un effort intense, les besoins énergétiques augmentent. Si la ventilation devient insuffisante, de l'acide lactique s'accumule, provoquant une baisse locale du pH sanguin. Cette acidification stimule alors la ventilation. Le but de cet exercice est d'expliquer simplement les mécanismes liés à 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 37°C, on donne : pH d'un sang artériel « normal » : 7,4 et $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$

1.1. a) Donner l'expression de la constante d'acidité K_{a1} associée au couple régulateur (réaction 1).

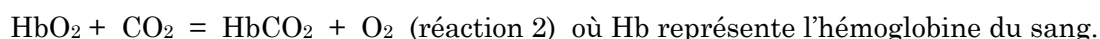
En déduire la relation entre le pH et le pK_{a1} du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.

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 :



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 $\text{CH}_3\text{--CHOH--COOH}$. Sa base conjuguée est l'ion lactate $\text{CH}_3\text{--CHOH--COO}^-$.

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.

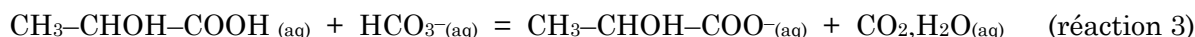
2.4. Dans la cellule musculaire, l'acide lactique est formé à partir de l'acide pyruvique de formule $\text{CH}_3\text{--CO--COOH}$. La transformation produite est une oxydoréduction faisant intervenir le couple acide pyruvique / acide lactique.

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 : $[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = \text{pK}_{a1} = 6,1$ et $\text{pK}_a(\text{acide lactique} / \text{ion lactate}) = \text{pK}_{a2} = 3,6$

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

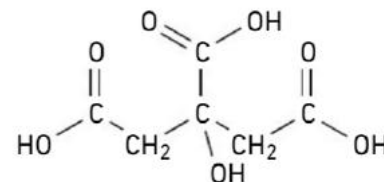
3.3. Calculer alors pour le sang après effort : $[\text{HCO}_3^-]_f$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$.

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 monohydraté. 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.



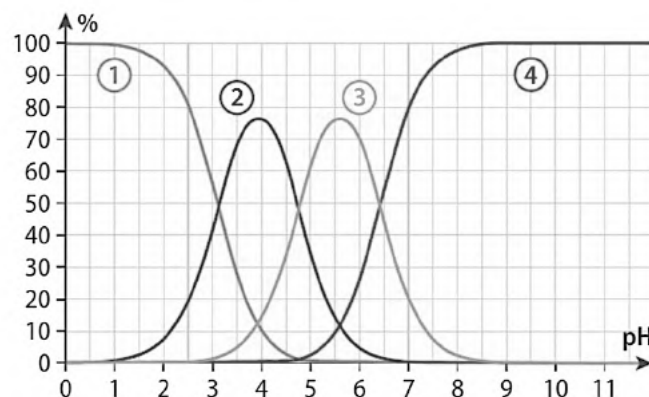
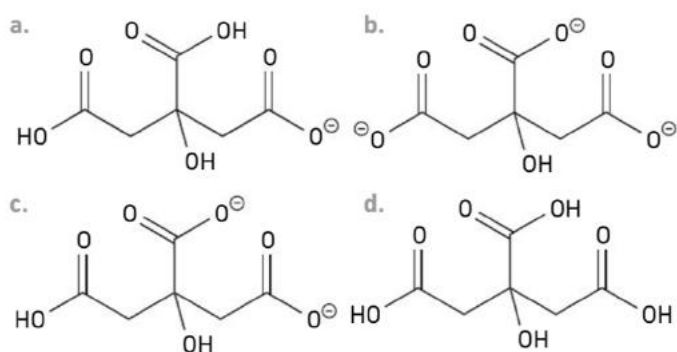
Données :

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 d'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 $\text{pH} = 2,5$.

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.

Exercice 8 : L'acide lactique à la base de composés « verts »

(Bac Polynésie 2021)

L'acide lactique ou acide 2-hydroxypropanoïque est un acide carboxylique de formule brute C₃H₆O₃ (figure 1). On le trouve dans le lait mais aussi dans le vin et dans certains fruits et légumes. Obtenu industriellement via des transformations chimiques de réactifs issus de la pétrochimie, l'acide lactique peut également être produit par fermentation à partir de sucres d'origine naturelle. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif (E270) mais aussi en cosmétique et en tant que détergent.

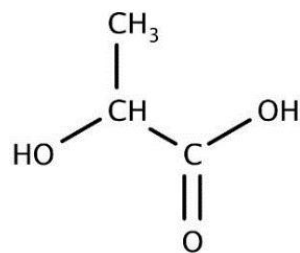


Figure 1. Formule semi-développée de l'acide lactique

Le but de l'exercice est d'étudier l'acide lactique et les réactions qui l'impliquent en tant que réactif dans des synthèses écoresponsables.

Données :

- Couple acide-base : H₃O⁺ / H₂O
 - Règles de nomenclature dans le cas de composés polyfonctionnels à chaîne non ramifiée :
- ① Dans un premier temps, on identifie la chaîne principale et le groupe caractéristique principal (cf. tableau 1) puis on numérote la chaîne pour que le carbone fonctionnel ait le plus petit indice possible.
 - ② Ensuite, on nomme l'espèce en remplaçant le « e » final de l'alcane correspondant (cf. tableau 2) par le suffixe correspondant au groupe principal et en ajoutant le préfixe du groupe secondaire. On précise si besoin l'indice de position du groupe caractéristique.

Tableau 1. Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes importants.
Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Fonction	Formule	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---OH} \end{array}$	carboxy-	acide ...oïque
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---C} \end{array}$	...yle-oxycarbonyl-	...oate de ...yle
Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---H} \end{array}$	formyl- ou oxo-	-al
Cétone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---} \end{array}$	oxo-	-one
Alcool	---OH	hydroxy-	-ol

Tableau 2. Nomenclature des alcanes.

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5	6
Nom	méthane	éthane	propane	butane	pentane	hexane

Le nom de cette molécule en nomenclature officielle est acide 2-hydroxypropanoïque.

1. Exploiter les règles de nomenclature fournies dans les données pour justifier son nom.
2. Donner le schéma de Lewis de l'acide lactique. Sur celle-ci, identifier, en l'entourant, l'atome d'hydrogène responsable de l'acidité de la molécule.
3. Écrire la formule semi-développée de l'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique.

On notera, par la suite, HA l'acide lactique et A⁻ l'ion lactate. La valeur du pH d'un lait est égale à 6,4.

Donnée : La valeur de la concentration standard c° est égale à 1 mol.L⁻¹.

4. Pour ce lait, calculer la valeur de la concentration en ion oxonium [H₃O⁺]_{éq}.
5. Établir l'équation de réaction de l'acide lactique (HA) avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple acide HA / A⁻.
6. À partir de l'expression de la constante d'acidité K_a du couple HA / A⁻, retrouver la relation :
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} \right)$$

Donnée : La valeur du pK_a du couple HA / A⁻ est égale à 3,9.

7. Calculer, à partir de la relation de la question 6, le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$ dans ce lait dont la valeur du pH est égale à 6,4. En déduire l'espèce prédominante.
8. Tracer le diagramme de prédominance du couple HA / A⁻.
9. À l'aide du diagramme de prédominance, vérifier que l'espèce prédominante pour ce lait est en accord avec la réponse à la question 7.

Exercice 9 : l'eau et son pH

Guyane 2009

Le but de cet exercice est de comprendre pourquoi le pH d'une eau distillée laissée à l'air libre diminue.

1. pH de l'eau pure à 25 °C

- 1.1. Dans toute solution aqueuse se produit la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Écrire l'équation de cette réaction.
- 1.2. Exprimer la constante d'équilibre K_e associée à l'équation précédente. Quel nom donne-t-on à cette constante K_e ?
- 1.3. À 25°C, des mesures de conductivité électrique montrent que pour de l'eau pure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

1.3.1 Calculer la valeur de K_e à 25 °C.

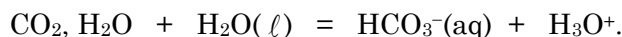
1.3.2 Calculer la valeur du pH de l'eau pure à 25 °C.

2. Eau distillée laissée à l'air libre

De l'eau fraîchement distillée et laissée quelque temps à l'air libre dans un bécher, à 25 °C, voit son pH diminuer progressivement puis se stabiliser à la valeur de 5,7. La dissolution lente et progressive dans l'eau distillée du dioxyde de carbone présent dans l'air permet d'expliquer cette diminution du pH.

Un équilibre s'établit entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et celui qui est dissous dans l'eau distillée noté CO₂, H₂O. Dans la suite de l'exercice on ne tiendra pas compte de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻(aq) et l'eau. Le couple dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate est CO₂, H₂O / HCO₃⁻(aq).

- 2.1. L'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau s'écrit :



Écrire les couples acido-basiques mis en jeu dans cette équation.

- 2.2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée à l'équation précédente.
- 2.3. Montrer qu'à partir de l'expression de K_A on peut écrire : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} \right)$ relation (1)
- 2.4. Sachant que pK_A = 6,4 et en utilisant la relation (1), calculer la valeur du quotient $[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} / [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ pour de l'eau distillée de pH = 5,7. Parmi les espèces CO₂, H₂O et HCO₃⁻(aq) quelle est celle qui prédomine dans de l'eau distillée de pH = 5,7 ? Justifier.
- 2.5. Tracer le diagramme de prédominance des espèces CO₂, H₂O et HCO₃⁻(aq).

2.6. Tableau d'avancement

2.6.1 Compléter littéralement le tableau d'avancement molaire ci-dessous en fonction de V (volume considéré d'eau distillée) et de c (concentration molaire apportée en dioxyde de carbone de l'eau distillée).

Équation de la réaction		$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système chimique	Avancement (mol)				
État initial (mol)	0		solvant	0	0
État intermédiaire (mol)	x		solvant		
État final (à l'équilibre) (mol)	x_{eq}		solvant		

2.6.2 Quelle est la relation entre $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$? En déduire la valeur de $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$.

2.6.3 Déterminer la valeur de $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$ en utilisant l'expression de la constante d'acidité établie à la question 2.2. En déduire la valeur de c.

3. Influence de la composition atmosphérique

3.1. Dans un mélange gazeux, comme l'air, chacun des gaz qui le constitue contribue à la pression du mélange proportionnellement à sa quantité de matière. C'est la pression partielle du gaz considéré.

Exemple : si l'air contient en quantité 20% de dioxygène alors la pression partielle du dioxygène, notée p_{O_2} , vaut 20 % de la pression de l'air.

L'atmosphère terrestre possède actuellement un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038 %. Pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, à quelle pression partielle p_{CO_2} de CO_2 ce pourcentage moyen correspond-il ?

3.2. La concentration d'un gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à sa pression partielle quand l'équilibre du système chimique est atteint. Dans le cas du dioxyde de carbone on a :

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = k \, p_{\text{CO}_2} \text{ avec } k = 3,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Pour un pourcentage moyen en quantité de CO_2 de 0,038% et pour une pression atmosphérique de $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, calculer la valeur de la concentration $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$ dans une solution aqueuse quand l'équilibre entre le dioxyde de carbone atmosphérique et le dioxyde de carbone dissous est atteint.

3.3. En comparant la valeur précédente à celle obtenue à la question 2.6.3., indiquer sans calcul si l'air du laboratoire où a eu lieu la préparation de l'eau distillée possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit ou plus grand que 0,038 %.