



UE1.1
CHIMIE

Fiche de cours : EQUILIBRES CHIMIQUES (PARTIE 2)

LISTE DES SYMBOLES DES FICHES DE COURS



- Notion tombée au **concours PASS** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- Notion tombée au **concours PACES** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus

NEW

- **Nouveauté** au programme cette année



- Partie de cours renvoyant à un **outil de méthodologie**

PLAN DU COURS

Équilibres acido-basiques

Généralités

Théorie d'Arrhenius

Théorie de Brønsted-Lowry

Rôle du solvant

Réaction de transfert protonique de l'acide vers l'eau

Réaction de transfert protonique de l'eau vers la base

La réaction acido-basique

Constantes d'équilibre et pH

Activité, coefficient d'activité et force ionique

α : coefficient d'ionisation (= de dissociation) d'un acide ou d'une base faible

Produit ionique de l'eau

Définition du pH

Constante d'acidité : K_a

Loi de dilution d'Ostwald

Exemples :

Cas d'un acide fort en solution aqueuse

Cas d'un acide faible en solution aqueuse

Cas d'une base forte en solution aqueuse

Cas d'une base faible en solution aqueuse

Force des acides et des bases : mesure à partir des K_a

Evolution spontanée d'une réaction acido-basique

pH des solutions aqueuses

pH d'une solution d'un monoacide fort

pH d'une solution d'un monoacide faible

pH d'une solution d'une monobase forte

pH d'une solution d'une monobase faible

Les solutions tampons

Définition

pH des solutions tampons

Influence de la dissociation ionique sur le passage à travers les membranes

Acide faible et sa base conjuguée (influence du pH du milieu)

Base faible et son acide conjugué (influence du pH du milieu)

THÉORIE D'ARRHÉNIUS	
Acide	<ul style="list-style-type: none"> Substance qui produit des ions H^+ en solution aqueuse
Base	<ul style="list-style-type: none"> Substance qui produit des ions OH^- en solution aqueuse
Réaction entre un acide et une base	<ul style="list-style-type: none"> Formation d'un sel et d'eau <ul style="list-style-type: none"> Réaction globale : Acide + Base \rightarrow Sel + eau Exemple : $H^+ + \cancel{Cl^-} + \cancel{Na^+} + OH^- \rightarrow \cancel{Cl^-} + \cancel{Na^+} + H_2O$ Équation ionique : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ Pas de prise en compte des ions spectateurs (Na^+ ; Cl^-) = ions sans caractère acido-basique Réaction de neutralisation

THÉORIE DE BRÖNSTED-LOWRY ACIDE	
Acide	<ul style="list-style-type: none"> Substance susceptible de libérer un proton H^+ Exemple : $AH \rightarrow A^- + H^+$
En solution aqueuse	<ul style="list-style-type: none"> Il cède un proton H^+ à une molécule d'eau <ul style="list-style-type: none"> formation d'un ion oxonium ou hydronium H_3O^+ Acide neutre : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ Acide cation : $BH^+ + H_2O \rightarrow B + H_3O^+$ Acide anion : $AH^- + H_2O \rightarrow A^{2-} + H_3O^+$

THÉORIE DE BRÖNSTED-LOWRY BASE	
Base	<ul style="list-style-type: none"> Substance susceptible de capter un proton H^+ Exemple : $B + H^+ \rightarrow BH^+$
En solution aqueuse	<ul style="list-style-type: none"> Elle capte un proton H^+ d'une molécule d'eau <ul style="list-style-type: none"> formation d'un ion hydroxyde OH^- Base neutre : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ Base anion : $A^- + H_2O \rightarrow AH + OH^-$

THÉORIE DE BRÖNSTED-LOWRY COUPLE ACIDE-BASE	
Composition	<ul style="list-style-type: none"> AH/A^- ou BH^+/B À un acide donné correspond une base associée Acide et base d'un même couple sont dits conjugués
Correspondance	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccc} & - H^+ & \\ \text{Acide} & \rightleftharpoons & \text{Base} \\ & + H^+ & \end{array}$ </div> <ul style="list-style-type: none"> Échange d'un proton entre eux selon les réactions : <ul style="list-style-type: none"> Acide + $H_2O \rightleftharpoons$ Base conjuguée + H_3O^+ Base + $H_2O \rightleftharpoons$ Acide conjugué + OH^-

COUPLES ACIDE-BASE NOMENCLATURE					
	ACIDE	BASE		ACIDE	BASE
	H_3O^+ ion oxonium ou hydronium	H_2O eau		HClO_4 Acide perchlorique	ClO_4^- ion perchlorate
	H_2O eau	OH^- ion hydroxyde		HClO_3 Acide chlorique	ClO_3^- ion chlorate
	HF Acide fluorhydrique	F^- ion fluorure		HClO_2 Acide chloreux	ClO_2^- ion chlorite
	HCl Acide chlorhydrique	Cl^- ion chlorure		HClO Acide hypochloreux	ClO^- ion hypochlorite
	HBr Acide bromhydrique	Br^- ion bromure		CH_3COOH Acide acétique	CH_3COO^- ion acétate
	H_2CO_3 Acide carbonique	HCO_3^- ion bicarbonate ou hydrogénocarbonate		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ion éthanolate
	HCO_3^- ion bicarbonate ou hydrogénocarbonate	CO_3^{2-} ion carbonate		NH_4^+ Ion ammonium	NH_3 Ammoniac (gaz)

THÉORIE DE BRÖNSTED-LOWRY AMPHOLYTE	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> Substance qui appartient à 2 couples acide/base différents Se comporte comme un acide dans un couple et comme une base dans l'autre couple
Exemples	<ul style="list-style-type: none"> H_2O : acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ Ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) : acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et base du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ Ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) : acide du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ et base du couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ Comportement d'un acide aminé en tant qu'acide avec le groupement ($-\text{NH}_3^+$) : $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^-$ Comportement d'un acide aminé en tant que base avec le groupement ($-\text{COO}^-$) : $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons ^+\text{H}_3\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$
Solution amphotère	<ul style="list-style-type: none"> Solution d'ampholyte

RÔLE DU SOLVANT	
Autoprotolyse de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> Couples acido-basiques de l'eau : <ul style="list-style-type: none"> $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$: H_2O = acide $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$: H_2O = base Combinaison de ces 2 équilibres = réaction d'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Réaction de transfert protonique	<ul style="list-style-type: none"> De l'acide vers l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <ul style="list-style-type: none"> H_2O joue le rôle de base De l'eau vers la base : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ <ul style="list-style-type: none"> H_2O joue le rôle d'acide Toutes les réactions acido-basiques étudiées auront lieu en solution aqueuse

RÉACTION ACIDO-BASIQUE	
Réaction observable	<ul style="list-style-type: none"> Echange de protons entre deux couples acide-base <ul style="list-style-type: none"> Le proton libéré par un couple est récupéré par l'autre Demi-réactions fictives : <ul style="list-style-type: none"> acide 1 \rightleftharpoons base 1 + H^+ base 2 + H^+ \rightleftharpoons acide 2 Réaction observable = somme des deux demi-réactions fictives : acide 1 + base 2 \rightleftharpoons base 1 + acide 2

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH FORCE IONIQUE (I)		
Unité	▪ mol.L⁻¹	
Signification	<ul style="list-style-type: none"> Rend compte de la concentration en ions Plus grande si la solution est plus concentrée 	
Expression	<ul style="list-style-type: none"> $I = \frac{1}{2} \times [\sum C_i \times Z_i^2]$ $C_i = \frac{n_i}{V}$ C_i = nombre d'ions i formés par dissociation du soluté x $C_{\text{soluté}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> C_i : concentration de l'ion i (en mol.L⁻¹) Z_i : charge de l'ion i n_i : quantité de matière de l'ion i (en mol) V : volume de la solution (en L) $C_{\text{soluté}}$: concentration en soluté avant dissociation (en mol.L⁻¹)
Sérum physiologique	▪ Solution de NaCl à 9 g.L ⁻¹ qui mime le plasma sanguin dont $I = 0,154 \text{ mol.L}^{-1}$	

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH ACTIVITÉ (a)	
Unité	<ul style="list-style-type: none"> Sans dimension
Signification	<ul style="list-style-type: none"> Fraction de concentration qui participe effectivement aux processus physiques comme les changements d'état ... ou chimiques telles que les réactions Aussi appelée « concentration active »
Expression	<div> <ul style="list-style-type: none"> $a = \gamma \cdot \frac{C}{C_o}$ Dépend de la concentration Dépend du coefficient d'activité <ul style="list-style-type: none"> C : concentration dans la solution en mol.L⁻¹ C_o : concentration de référence = 1 mol.L⁻¹ γ : coefficient d'activité </div>
Coefficient d'activité (γ)	<ul style="list-style-type: none"> Nombre sans dimension γ est un % 0 < γ ≤ 1 Dépend de la force ionique (I) Dépend de la charge de l'ion
Liquide pur	<ul style="list-style-type: none"> a = 1
Solutions idéales	<ul style="list-style-type: none"> Cas des solutions diluées Absence d'interactions électrostatiques entre les ions ou molécules du soluté <ul style="list-style-type: none"> γ ≈ 1 Activité = concentration
Solutions quelconques	<ul style="list-style-type: none"> Si la concentration augmente : <ul style="list-style-type: none"> augmentation des interactions diminution de γ seule une fraction des ions ou molécules, appelée activité, sera impliquée
Dans le plasma sanguin	<ul style="list-style-type: none"> γ_{ion monovalent} > γ_{ion bivalent} Hypothèse pour H⁺ : activité = concentration

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH COEFFICIENT D'IONISATION (α) D'UN ACIDE OU D'UNE BASE FAIBLE		
Équilibre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $AB \rightleftharpoons A^- + B^+$ 	
Coefficient d'ionisation ou de dissociation (α)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ grandeur qui évalue l'état de dissociation d'un acide ou d'une base ▪ $\alpha = \frac{x}{n_o} = \frac{\text{nb de molécules ionisées}}{\text{nb de molécules initiales}}$ ▪ $0 < \alpha \leq 1$ ▪ α est un % 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ α : coefficient d'ionisation ou de dissociation ▪ x : nombre de molécules ionisées ▪ n_o : nombre de molécules initiales
Quantités de matière à l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $n_{A^-} = n_{B^+} = n_o \cdot \alpha$ ▪ $n_{AB, \text{restante}} = n_o - n_o \cdot \alpha = n_o \cdot (1 - \alpha)$ 	
Concentrations à l'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[B^+]}{C}$ ▪ $[A^-] = [B^+] = \alpha \cdot C$ ★ ▪ $[AB]_{\text{restante}} = C - C \cdot \alpha = C \cdot (1 - \alpha)$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C : concentration initiale en AB, avant ionisation

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH PRODUIT IONIQUE DE L'EAU (K_e)		
Equilibre associé	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$ ▪ Constante d'équilibre : $K = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{OH^-}}{(a_{H_2O})^2}$; avec $(a_{H_2O})_{liq} = 1$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ a_i : activité de i
Expression	<ul style="list-style-type: none"> ▪ K_e = produit ionique de l'eau = constante de dissociation de l'eau ▪ $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$ ★ 	
Valeur de K_e selon la température	<ul style="list-style-type: none"> ▪ K_e ne varie qu'avec la température ▪ A 25°C : $K_e = 10^{-14}$ ▪ K_e (à 100°C) > K_e (à 25°C) ★ 	
Concentrations en H_3O^+ et OH^-	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dans l'eau pure : concentrations en H_3O^+ et OH^- faibles <ul style="list-style-type: none"> ○ à 25°C : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ▪ Dans toutes les solutions aqueuses à 25°C, quelle que soit la nature des solutés dissous : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ <ul style="list-style-type: none"> ○ Si ajout d'acide : $[H_3O^+]$ augmente et $[OH^-]$ diminue ○ Si ajout de base : $[OH^-]$ augmente et $[H_3O^+]$ diminue 	

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH		
pH		
Unité	▪ Sans unité	
Signification	▪ Etymologiquement : pH = masse ou valeur de l'hydrogène	
Expression	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+])$ ▪ Comme $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ★ ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ★ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $a(\text{H}_3\text{O}^+)$: activité de l'ion H_3O^+ ▪ γ : coefficient d'activité ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+]$: concentration en ions H_3O^+

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH	
pH DES SOLUTIONS AQUEUSES	
Echelle de pH	▪ Limitée entre 0 et 14 à 25°C
Solution neutre à 25°C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ▪ $\text{pH} = 7$ ▪ Si on ajoute un acide à une solution aqueuse neutre : <ul style="list-style-type: none"> ○ Augmentation de la concentration en H_3O^+ ○ Diminution du pH $\Rightarrow \text{pH} < 7$ ▪ Si on ajoute une base à une solution aqueuse neutre : <ul style="list-style-type: none"> ○ Diminution de la concentration en H_3O^+ ○ Augmentation du pH $\Rightarrow \text{pH} > 7$
Solution acide à 25°C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ ▪ $\text{pH} < 7$
Solution basique à 25°C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ ▪ $\text{pH} > 7$

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH		
ÉCHELLE DE pH		
Effet de la température	▪ Variation de l'échelle des pH des solutions aqueuses avec la température	
En Chimie (25°C)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH de l'eau pure = 7 ▪ Solution acide : $\text{pH} < 7$ ▪ Solution basique : $\text{pH} > 7$ 	
En Biologie Humaine (37°C)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH normal du sang = 7,4 ▪ ACIDOSE : pH sanguin < 7,4 ▪ ALCALOSE : pH sanguin > 7,4 	

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET pH CONSTANTE D'ACIDITÉ (K_a)		
Réaction de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> Lorsqu'un acide AH est introduit dans l'eau : formation totale ou partielle d'ions H₃O⁺ <ul style="list-style-type: none"> Si AH est un acide fort : formation totale d'ions H₃O⁺ : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Si AH est un acide faible : formation partielle d'ions H₃O⁺ : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 	
Expression	<ul style="list-style-type: none"> Pour un couple AH/A⁻ tel que : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Constante d'équilibre de dissociation de l'acide AH ou du couple acido-basique AH/A⁻ = constante d'acidité K_a $K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$ $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ 	<ul style="list-style-type: none"> a_i : activité de i a_{H₂O} = 1 [i] = concentration de i
pK_a	<ul style="list-style-type: none"> $\text{pK}_a = -\log K_a$ $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$ 	
Effet de la température	<ul style="list-style-type: none"> K_a ne varie qu'avec la température $K_a = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ΔG° : variation d'enthalpie libre de la réaction en J.mol⁻¹ R : constante des gaz parfaits R = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹ T : température en Kelvin

CONSTANTE D'ACIDITÉ : Ka		
DISSOCIATION DE L'ACIDE		
Lien entre Ka et le coefficient de dissociation α	<ul style="list-style-type: none">$K_a = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$ ★	<ul style="list-style-type: none">Ka : constante d'aciditéC : concentration initiale en acide AHα : coefficient de dissociation ou d'ionisation de l'acide
Cas d'une très faible dissociation	<ul style="list-style-type: none">α <<< 1$K_a \approx C \cdot \alpha^2$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ ★★★	
Effet de la dilution	<ul style="list-style-type: none"><u>Loi de dilution d'Ostwald</u> : la dissociation d'un électrolyte faible en solution diluée augmente avec la dilution ★★Si la concentration C ↗, le coefficient de dissociation α ↘ ★	

<p>CONSTANTE D'ACIDITÉ : K_a</p> <p>FORCE DES ACIDES ET DES BASES</p>	
Acide fort	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Exemple</u> : acide chlorhydrique HCl ⚡ ▪ $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ▪ Réaction avec l'eau ou dissociation totale ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C = \text{concentration initiale de l'acide}$ ▪ K_a n'a pas de valeur finie : elle tend vers l'infini (∞) ▪ $\text{p}K_a \leq 0$
Acide faible	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Exemple</u> : Les acides carboxyliques (R-COOH) sont tous des acides faibles ★⚡ ▪ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ★ ▪ Réaction avec l'eau équilibrée ou dissociation partielle ▪ $[\text{H}_3\text{O}^+] < C = \text{concentration initiale de l'acide}$ ▪ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$: valeur de K_a <u>finie</u> ▪ $0 < \text{p}K_a < 14$ ▪ Plus l'acide « faible » est fort : <ul style="list-style-type: none"> ○ plus le K_a est grand ○ plus le $\text{p}K_a$ est petit ★ ○ plus la molécule est ionisée ($\text{RCOO}^- \nearrow$) ★ ○ moins la molécule est diffusible à travers les membranes
Base forte	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Exemple</u> : soude NaOH ▪ $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ▪ Réaction avec l'eau ou dissociation totale ▪ $[\text{OH}^-] = C = \text{concentration initiale de la base}$ ▪ K_a n'a pas de valeur finie ▪ $\text{p}K_a \geq 14$
Base faible	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Exemple</u> : NH_3 et les amines (R-NH_2) sont toutes des bases faibles ▪ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ▪ Réaction avec l'eau équilibrée ou dissociation partielle ▪ $[\text{OH}^-] < C = \text{concentration initiale de la base}$ ▪ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ ▪ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$: valeur de K_a <u>finie</u> ▪ $0 < \text{p}K_a < 14$ ▪ Plus la base « faible » est forte : <ul style="list-style-type: none"> ○ plus le K_a est petit ○ plus le $\text{p}K_a$ est grand ▪ Force d'une base définie par la constante K_a de son acide conjugué

CONSTANTE D'ACIDITÉ : K_a ET pH FORCE DES ACIDES ET DES BASES EN SOLUTION AQUEUSE	
Caractère faible	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Base conjuguée d'un acide faible = base faible ⚡ ▪ Acide conjugué d'une base faible = acide faible
Comparaison des forces	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Évolution en sens inverse de la force d'un acide et de sa base conjuguée ▪ La « base » conjuguée d'un acide fort n'a aucun caractère basique ▪ L'« acide » conjugué d'une base forte n'a aucun caractère acide ▪ Si la force de l'acide augmente, la « faiblesse » de la base conjuguée augmente ▪ Si la force de la base augmente, la « faiblesse » de l'acide conjugué augmente
Echelle des pK_a à 25°C	<p>The diagram shows a horizontal line representing the pKa scale from 0 to 14. At the left end (0), it is labeled H_3O^+/H_2O and 'Acides plus forts'. In the middle, between 0 and 14, it is labeled 'Acides plus faibles' and 'Bases plus faibles'. At the right end (14), it is labeled H_2O/HO^- and 'Bases plus fortes'. An arrow points to the right from the 14 mark, labeled pK_a.</p>
Différence entre pH et pK_a	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH = mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution <ul style="list-style-type: none"> ○ Un même pH peut être obtenu avec des acides de forces différentes si l'acide le plus faible est en concentration plus grande ▪ K_a ou pK_a = mesure de la force propre d'un acide, ou de l'acide conjugué d'une base, dans un solvant, à température donnée, indépendamment de sa concentration dans la solution

RÉACTION ACIDO-BASIQUE ÉVOLUTION SPONTANÉE	
Ecriture de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> Couple 1 : acide 1 \rightleftharpoons base 1 + H⁺ : $K_{a1} = \frac{[\text{base 1}] \times [\text{H}^+]}{[\text{acide 1}]}$ Couple 2 : base 2 + H⁺ \rightleftharpoons acide 2 : $1/K_{a2} = \frac{[\text{acide 2}]}{[\text{base 2}] \times [\text{H}^+]}$ Équation bilan de la réaction : $\text{acide 1} + \text{base 2} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{base 1} + \text{acide 2}$
Constante d'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> $K = \frac{[\text{base 1}] \times [\text{acide 2}]}{[\text{acide 1}] \times [\text{base 2}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{pKa2} - \text{pKa1}}$
Evolution spontanée	<ul style="list-style-type: none"> Réaction spontanée dans le sens 1 ou sens direct si $K > 1$ soit si $K_{a1} > K_{a2}$ Réaction spontanée entre l'acide le plus fort et la base la plus forte : <ul style="list-style-type: none"> acide le plus fort : acide du couple ayant le pK_a le plus faible base la plus forte : base du couple ayant le pK_a le plus fort Évolution de la réaction préférentiellement dans le sens : <ul style="list-style-type: none"> de la consommation de l'acide et de la base les plus forts de la production de l'acide et de la base les plus faibles
Spontanéité et échelle des pK_a	
K élevée	<ul style="list-style-type: none"> Réaction considérée comme totale

pH DES SOLUTIONS AQUEUSES		
Concentration initiale	▪ C_0 = Concentration initiale en acide ou en base	
Monoacide fort	Réaction de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dissociation totale ▪ $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ ▪ exemple : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ ★
	Concentrations en solution	▪ $[H_3O^+] = [A^-] = C_0$
	pH	▪ $pH = -\log C_0$ ★
Monoacide faible	Réaction de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dissociation partielle ▪ $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ ▪ exemple : $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$ ★
	pH	▪ $pH = \frac{1}{2}.pK_a - \frac{1}{2}.log C_0$ ★★☆☆
Monobase forte	Réaction de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dissociation totale ▪ $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ ▪ exemple : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
	Concentrations en solution	▪ $[OH^-] = [BH^+] = C_0 = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$
	pH	▪ $pH = 14 + \log C_0$
Monobase faible	Réaction de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dissociation partielle ▪ $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ ▪ exemple : $R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$
	pH	▪ $pH = 7 + \frac{1}{2}.pK_a + \frac{1}{2}.log C_0$ ★

SOLUTIONS TAMPONS	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée ou mélange d'une base faible et de son acide conjugué dans des concentrations assez proches ★★
Obtention d'une solution tampon	<p>1- Mélanger un acide faible (CH_3COOH) et sa base conjuguée ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$)</p> <p>2- Ajouter une solution de base forte (NaOH) à une solution d'acide faible (CH_3COOH). <u>ex</u> : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ (réactif limitant) $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $n_0 = 2 \text{ mol} \quad 0,9 \text{ mol} \quad 0$ $n_{\text{fin}} = 1,1 \text{ mol} \quad 0 \quad 0,9 \text{ mol}$ \Rightarrow Obtention d'un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée</p> <p>3- Ajouter une solution d'acide fort (HCl) à une solution de base faible (NH_3). <u>ex</u> : $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ (réactif limitant) $\rightarrow \text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ $n_0 = 2 \text{ mol} \quad 0,9 \text{ mol} \quad 0$ $n_{\text{fin}} = 1,1 \text{ mol} \quad 0 \quad 0,9 \text{ mol}$ \Rightarrow Obtention d'un mélange de base faible et de son acide conjugué</p>
Rôle	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Limitier les variations de pH lors d'un ajout à la solution tampon, d'une quantité modérée de base ou d'acide, forts ou faibles ▪ En cas d'addition d'ions H_3O^+ au mélange tampon ($\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$) : \Rightarrow Déplacement de l'équilibre dans le sens de sa consommation ★ <ul style="list-style-type: none"> - Combinaison des ions H_3O^+ avec la base conjuguée pour donner l'acide - Disparition des ions H_3O^+ de la solution $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RCOO}^-$ <p style="text-align: center;">ajout de H_3O^+</p> <p>\Rightarrow Après addition, la concentration en ions H_3O^+ est inférieure à celle qu'elle aurait été en l'absence de base conjuguée ★</p>
Effet de la dilution	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pratiquement pas de variation de pH

SOLUTIONS TAMPONS APPLICATIONS		
Activités enzymatiques	Milieux tamponnés	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Présence de tampons naturels qui contrôlent les activités enzymatiques dans la plupart des systèmes biochimiques et qui dépendent du pH pour un grand nombre d'enzymes
	Rôle	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maintien du pH à des valeurs constantes grâce aux tampons, assurant ainsi les équilibres des réactions biochimiques
Systèmes Tampons du sang	Systèmes tampons	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Trois systèmes tampons qui garantissent le maintien du pH sanguin à une valeur stable de 7,4 : <ul style="list-style-type: none"> ○ Tampon dioxyde de carbone / hydrogénocarbonate ○ Tampon dihydrogénophosphate / hydrogénophosphate ○ Tampon protéine / anion protéique
	pH < 7,4	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Acidose ▪ Sang incapable d'éliminer efficacement le CO_2 des cellules
	pH > 7,7	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alcalose ▪ Sang incapable de céder le CO_2 de manière efficiente aux poumons
	pH < 7,0 ou pH > 7,8	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mort inéluctable

SOLUTIONS TAMPONS pH			
Expression du pH	En concentration	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$ ★★ 	
	En quantité de matière	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{base}] = \frac{n_{\text{base}}}{V_{\text{tampon}}}$ ▪ $[\text{acide}] = \frac{n_{\text{acide}}}{V_{\text{tampon}}}$ ▪ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ n : quantité de matière ▪ V_{tampon} : volume du mélange tampon
Solution Tampon particulière	Composition	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mélange d'acide faible et de base faible conjugués tel que : $[\text{acide}] = [\text{base}]$ 	
	pH	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{pH} = \text{pK}_a$ 	

PASSAGE À TRAVERS LES MEMBRANES DISSOCIATION IONIQUE	
Médicaments	<ul style="list-style-type: none"> ▪ De nombreux médicaments = acides ou bases organiques faibles ▪ Ils existent sous 2 formes en milieux aqueux : <ul style="list-style-type: none"> ○ forme non ionisée ○ forme ionisée ▪ Leur diffusion par la membrane lipidique dépend en grande partie de leur dissociation ou non
Degré de dissociation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le degré de dissociation des acides et bases organiques dépend : <ul style="list-style-type: none"> ○ du pH dans la solution ○ du pKa
Forme non-ionisée (ni)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Habituellement liposoluble ou lipophile ▪ Diffusion facile à travers les membranes cellulaires ▪ Forme non-ionisée (ni) = forme diffusible (d) ★★
Forme ionisée (i)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible liposolubilité ▪ Forte solubilité dans l'eau donc hydrophile ▪ Diffusion difficile à travers les membranes cellulaires ▪ Forme ionisée (i) = forme non-diffusible (nd) ★★
Diagramme de prédominance	<div style="border: 1px solid red; padding: 10px; display: inline-block;"> <p style="text-align: center;"> $[\text{acide}] > [\text{base}]$ $[\text{acide}] < [\text{base}]$ $\text{pH} < \text{pK}_a$ pK_a $\text{pH} > \text{pK}_a$ $\text{pH} - \text{pK}_a < 0$ $\text{pH} - \text{pK}_a > 0$ </p> </div> <p style="text-align: right;">★★★</p>

PASSAGE À TRAVERS LES MEMBRANES CAS D'UN ACIDE FAIBLE (AH) ET DE SA BASE CONJUGUÉE (A⁻)		
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> Acide faible : AH : RCOOH Base conjuguée : A⁻ = RCOO⁻ 	
Espèces prédominantes	<ul style="list-style-type: none"> pH < pK_a : AH ★★ pH = pK_a : aucune ; [AH] = [A⁻] pH > pK_a : A⁻ ★★ 	
Formes diffusible et non-diffusible	<ul style="list-style-type: none"> Forme acide AH = forme non-ionisée [ni], donc diffusible [d] ★★★ Forme basique A⁻ = forme ionisée [i], donc non-diffusible [nd] ★★★ 	
Rapport des fractions	<ul style="list-style-type: none"> $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{i}]}{[\text{ni}]}$ $\frac{[\text{i}]}{[\text{ni}]} = \frac{\text{fraction non-diffusible}}{\text{fraction diffusible}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$ ★★★★★ 	
Influence du pK_a	<ul style="list-style-type: none"> Pour les acides faibles, plus la différence (pH-pK_a) est grande : <ul style="list-style-type: none"> plus la molécule est ionisée ⇒ moins elle est diffusible Pour un même pH du milieu : <ul style="list-style-type: none"> plus le pK_a d'un acide faible est grand ⇒ plus sa fraction diffusible est grande 	
Influence du pH	<ul style="list-style-type: none"> En cas de diminution du pH ou acidose : augmentation de la fraction non ionisée diffusible 	
Applications médicales	Efficacité	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de l'efficacité d'un médicament acide en plongeant le patient en acidose pour augmenter sa diffusion <u>Exemple</u> : aspirine apportée dans le sang ou dans l'estomac : <ul style="list-style-type: none"> pH estomac < pH sang donc fraction diffusible plus importante dans l'estomac Sauf en cas de contre-indication : aucun intérêt d'apporter l'aspirine dans le sang par une injection intraveineuse
	Intoxication	<ul style="list-style-type: none"> En cas d'intoxication par un médicament acide, possibilité de plonger le patient en alcalose pour limiter sa diffusion

PASSAGE À TRAVERS LES MEMBRANES CAS D'UNE BASE FAIBLE (B) ET DE SON ACIDE CONJUGUÉ (BH ⁺)		
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> B : RNH₂ BH⁺ = RNH₃⁺ 	
Espèces prédominantes	<ul style="list-style-type: none"> pH < pK_a : BH⁺ ★ pH = pK_a : aucune ; [BH⁺] = [B] ★ pH > pK_a : B ★ 	
Formes diffusible et non-diffusible	<ul style="list-style-type: none"> Forme non-ionisée, notée ni, donc diffusible = forme basique B ★ Forme ionisée, notée i, donc non-diffusible = forme acide BH⁺ ★ 	
Rapport des fractions	<ul style="list-style-type: none"> $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ni}]}{[\text{i}]}$ $\frac{[\text{ni}]}{[\text{i}]} = \frac{\text{fraction diffusible}}{\text{fraction non-diffusible}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$ ★★☆☆ 	
Influence du pK _a	<ul style="list-style-type: none"> Pour les bases faibles, plus la différence (pH-pK_a) est grande : <ul style="list-style-type: none"> moins la molécule est ionisée ⇒ plus elle est diffusible ★ Pour un même pH du milieu : <ul style="list-style-type: none"> plus le pK_a d'une base faible est petit ⇒ plus sa fraction diffusible est grande 	
Influence du pH	<ul style="list-style-type: none"> En cas de diminution du pH ou acidose : diminution de la fraction non ionisée diffusible 	
Applications médicales	Efficacité	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de l'efficacité d'un médicament basique en plongeant le patient en alcalose pour augmenter sa diffusion
	Intoxication	<ul style="list-style-type: none"> En cas d'intoxication par un médicament basique, possibilité de plonger le patient en acidose pour limiter sa diffusion ★★