

## Équilibre chimique et calcul du pH d'une solution

Introduction :

Les équilibres acido-basiques s'inscrivent dans la plus vaste problématique des équilibres chimiques. Ainsi, nous remarquons par exemple que la réaction d'un acide faible (ou d'une base faible) avec l'eau conduit à un état d'équilibre dans lequel les deux formes du couple coexistent.

Dans ce cours, nous nous intéresserons à l'influence du **pH** sur l'équilibre chimique.

Pour cela, nous établirons d'abord l'expression du **pH** en fonction du **pK<sub>a</sub>** et des concentrations des différentes espèces qui entrent en jeu dans un tel équilibre. Cette expression nous permettra alors d'établir un diagramme indiquant l'espèce majoritaire en fonction du **pH** : le diagramme de prédominance. Un autre diagramme plus précis décrivant la distribution des deux formes acide/base du couple en fonction du **pH** sera ensuite exposé. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux indicateurs colorés acido-basiques et aux acides alpha-aminés. Enfin, nous aborderons un type de solutions aux propriétés particulières appelées « solutions tampons ».

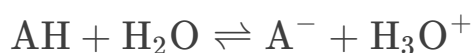
### 1 | Diagrammes de prédominance et de distribution

#### a. Relation entre **pH** et **pK<sub>a</sub>**



La réaction d'un acide faible avec l'eau conduit à un état d'équilibre dans lequel l'acide et sa base conjuguée coexistent.

L'équation de la réaction d'un acide faible **AH** avec l'eau s'écrit :



**La constante d'acidité ( $K_a$ )** du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  est la constante d'équilibre associée à cette équation. Elle est définie par la relation :

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

*Les concentrations molaires sont celles à l'équilibre.*

En appliquant un logarithme décimal à l'expression précédente, nous obtenons :

$$\log(K_a) = \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$$

Ce qui donne :

$$\log(K_a) = \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$$

Soit,

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) = -\log(K_a) + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$$

Étant donné que  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$  et  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$ , nous pouvons écrire que :

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

 **À retenir**

Le **pH** d'une solution aqueuse contenant la forme acide **AH** et la forme basique **A<sup>-</sup>** d'un couple **AH/A<sup>-</sup>** est lié au **pK<sub>a</sub>** du couple par la relation :

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

## b. Domaines de prédominance

Considérons une solution aqueuse dans laquelle la forme acide **AH** et la forme basique **A<sup>-</sup>** d'un couple acide faible/base faible coexistent.

En utilisant la relation entre le **pH** et le **pK<sub>a</sub>**, nous pouvons établir que si :

◦ **pH = pK<sub>a</sub>** alors  $\log \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right) = 0$ . Par conséquent  $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$ .

→ L'acide **AH** et la base **A<sup>-</sup>** ont donc la même concentration.

◦ **pH > pK<sub>a</sub>**, alors  $\log \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right) > 0$  et  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$ . Par conséquent,  
 $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$ .

→ La base **A<sup>-</sup>** est donc l'espèce prédominante.

◦ **pH < pK<sub>a</sub>**, alors  $\log \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right) < 0$  et  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1$ . Par conséquent,  
 $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$ .

→ L'acide **AH** est donc l'espèce prédominante.



À retenir

En résumé, il faut retenir que :

- si **pH = pK<sub>a</sub>** : l'acide **AH** et la base **A<sup>-</sup>** ont la même concentration ;
- si **pH > pK<sub>a</sub>** : la base **A<sup>-</sup>** est l'espèce prédominante ;
- si **pH < pK<sub>a</sub>** : l'acide **AH** est l'espèce prédominante.

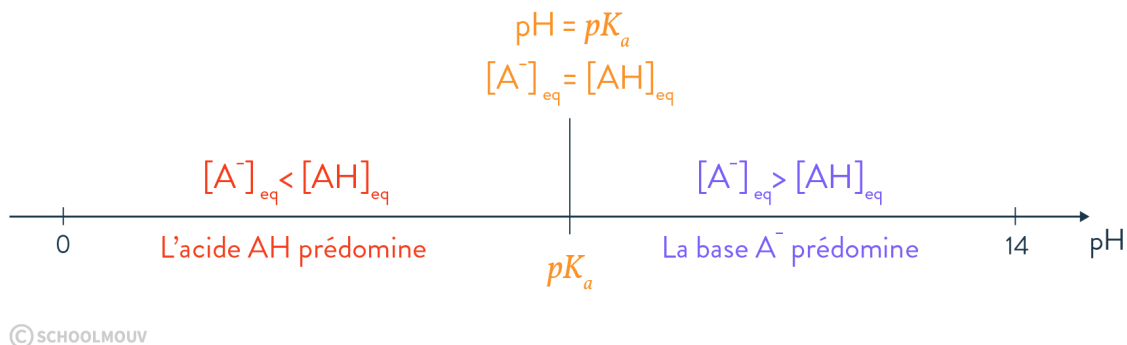
À partir de ces conclusions, nous pouvons tracer un **diagramme de prédominance**.



Définition

**Diagramme de prédominance :**

Le diagramme de prédominance d'un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  est un axe horizontal gradué en **pH** sur lequel on indique le domaine de prédominance de chacune des espèces du couple.



Exemple

Considérons le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  de  $pK_a = 9,2$ .

Le diagramme de prédominance du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est le suivant :

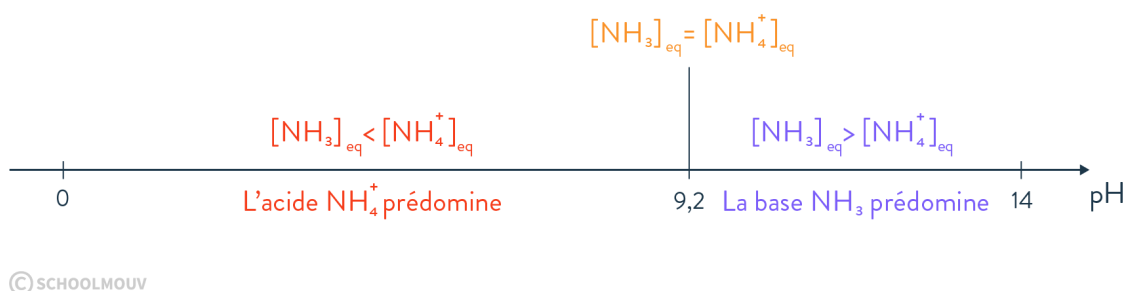


Diagramme de distribution



Définition

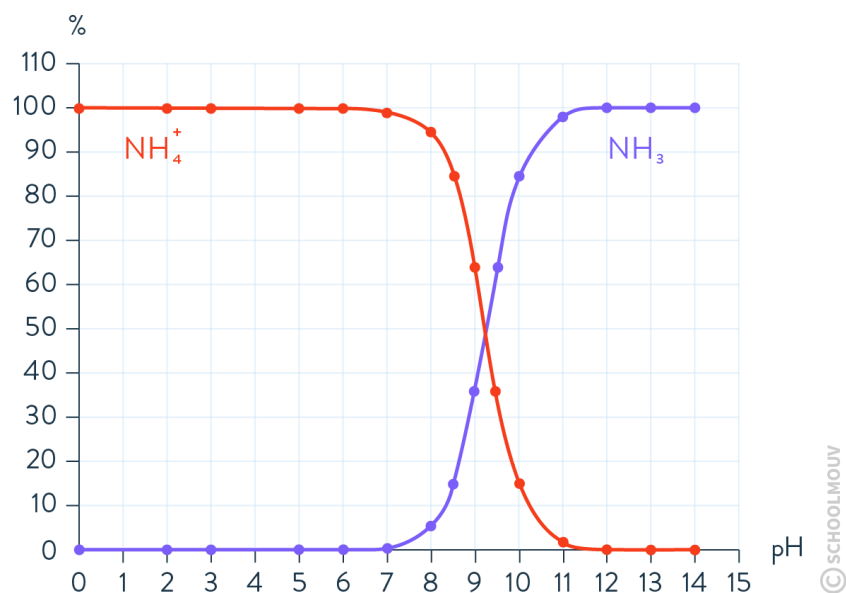
### Diagramme de distribution :

Le diagramme de distribution donne les proportions (pourcentage) des formes acide et basique d'un couple acide/base en fonction du **pH**.

Prenons l'exemple du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

Le diagramme de distribution de ce couple donne le pourcentage des

espèces  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  en fonction du pH.



 À retenir

Le  $\text{p}K_a$  d'un couple monoacide/monobase peut être déterminé facilement à partir de son diagramme de distribution. Pour cela, il suffit de considérer le pH pour lequel les deux formes acide et basique sont en proportions égales (soit 50 % de la forme acide et 50 % de la forme basique).

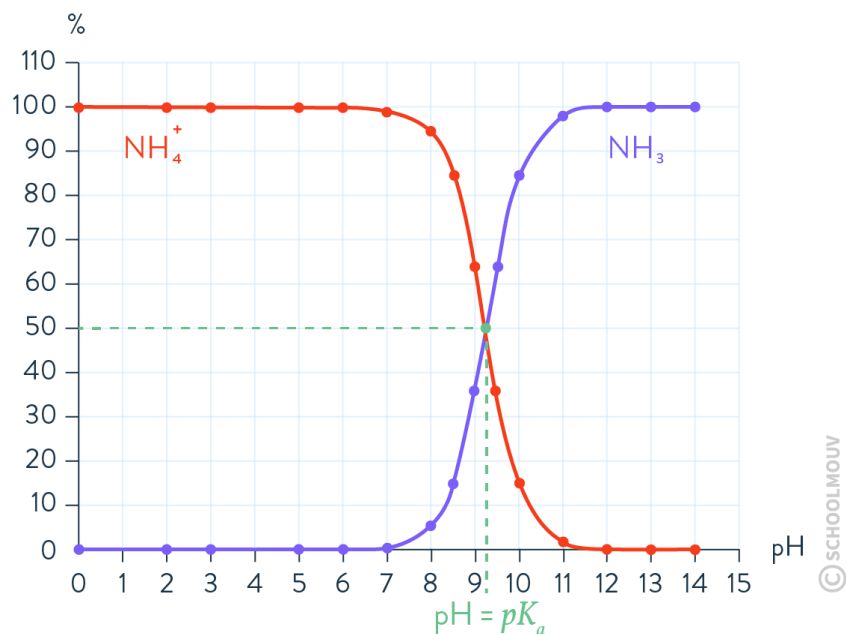
→ Autrement dit, il suffit de prendre l'abscisse du point d'intersection des deux courbes pour obtenir :  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

 Rappel

Selon Brønsted, un **monoacide** est un acide qui peut libérer un seul proton  $\text{H}^+$ .

Selon Brønsted, une **monobase** est une base qui peut capter un seul proton  $\text{H}^+$ .

Dans le cas du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , en prenant l'abscisse du point d'intersection des deux courbes, nous obtenons :  $\text{p}K_a = 9,2$ .



## 2 | Cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés

### a. Indicateur coloré acido-basique

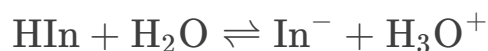


#### Indicateur coloré acido-basique :

Un indicateur coloré acido-basique correspond à un couple acide faible/base faible dont la forme acide et la forme basique sont de couleur différente.

La forme acide de l'indicateur est couramment symbolisée par **HIn** et la forme basique par **In<sup>-</sup>**.

L'équation de la réaction de la forme acide **HIn** avec l'eau s'écrit :



La notation **HIn** est couramment utilisée pour symboliser la forme acide d'un indicateur coloré.

La notation  $\text{In}^-$  est couramment utilisée pour symboliser la forme basique d'un indicateur coloré.

La constante d'acidité ( $K_{a,I}$ ) du couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$  est la constante d'équilibre associée à cette équation. Elle est définie par la relation :

$$K_{a,I} = \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$$

La relation entre le  $\text{pH}$  et le  $\text{p}K_{a,I}$  est la suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,I} + \log \left( \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} \right)$$

→ On considère généralement qu'une forme est majoritaire et qu'elle impose sa couleur à la solution si cette forme est dix fois plus concentrée que l'autre.

**Remarque :**

1 Si,

$$\begin{aligned} [\text{HIn}]_{\text{eq}} &= 10 \times [\text{In}^-]_{\text{eq}} \\ \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} &= \frac{1}{10} \\ \log \left( \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} \right) &= -1 \end{aligned}$$

alors la relation entre le  $\text{pH}$  et le  $\text{p}K_{a,I}$  devient :

→  $\text{pH} = \text{p}K_{a,I} - 1$

2 Si,

$$[\text{In}^-]_{\text{eq}} = 10 \times [\text{HIn}]_{\text{eq}}$$

$$\left( \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} \right) = 10$$

$$\log \left( \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} \right) = 1$$

alors la relation entre le **pH** et le **pK<sub>a,I</sub>** devient :

→ **pH = pK<sub>a,I</sub> + 1**



Il est généralement établi que :

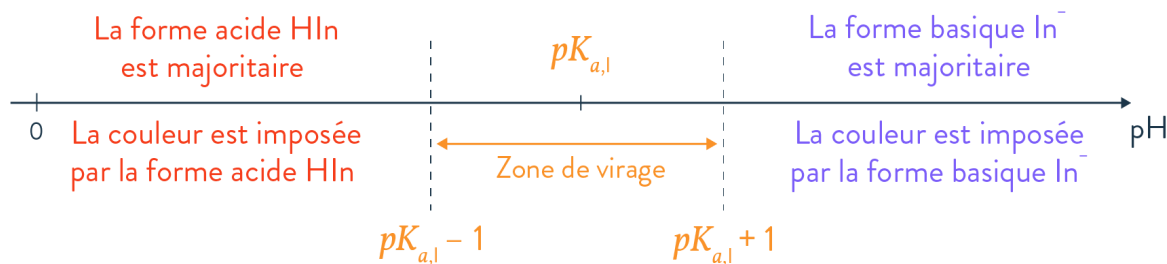
- si **pH < pK<sub>a,I</sub> - 1** et  $[\text{HIn}]_{\text{eq}} > 10 \times [\text{In}^-]_{\text{eq}}$  : la forme acide **HIn** est majoritaire et impose sa couleur à la solution ;
- si **pH > pK<sub>a,I</sub> + 1** et  $[\text{In}^-]_{\text{eq}} > 10 \times [\text{HIn}]_{\text{eq}}$  : la forme basique **In<sup>-</sup>** est majoritaire et impose sa couleur à la solution ;
- si **pK<sub>a,I</sub> - 1 < pH < pK<sub>a,I</sub> + 1** : on se trouve dans la **zone de virage** de l'indicateur, les concentrations des deux formes sont du même ordre de grandeur et on observe un mélange additif des deux couleurs (teinte sensible).



La zone de virage d'un indicateur coloré est la zone de **pH** dans laquelle l'indicateur change de couleur.

À partir de ces conclusions, nous pouvons tracer un **diagramme de prédominance**.





© SCHOOLMOUV

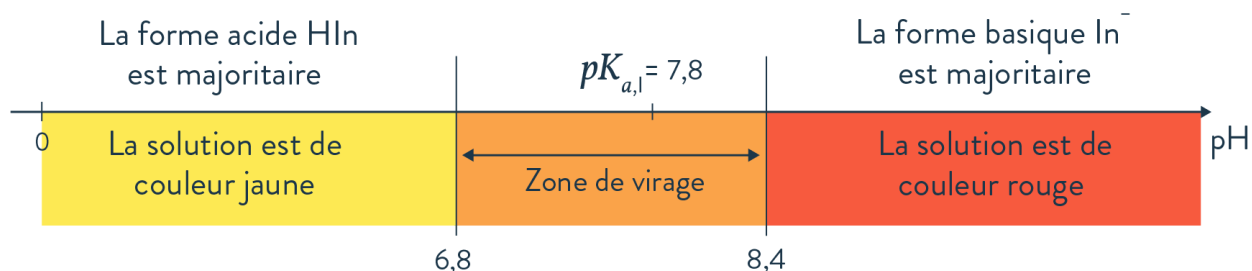


L'étendue de la zone de virage est approximative. Selon l'indicateur, elle peut être légèrement plus grande ou plus petite.



Le rouge de phénol est un indicateur coloré dont la forme acide  $\text{HIn}$  est de couleur jaune et la forme basique  $\text{In}^-$  est de couleur rouge. Le  $pK_{a,I}$  du couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$  est de 7,8.

Le diagramme de prédominance du couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$  est le suivant :



© SCHOOLMOUV

Les indicateurs colorés sont souvent utilisés pour tester le pH de solutions et pour repérer l'équivalence d'un dosage acido-basique. Notons qu'ils doivent être ajoutés en très faible quantité (quelques gouttes) par rapport au réactif à titrer.



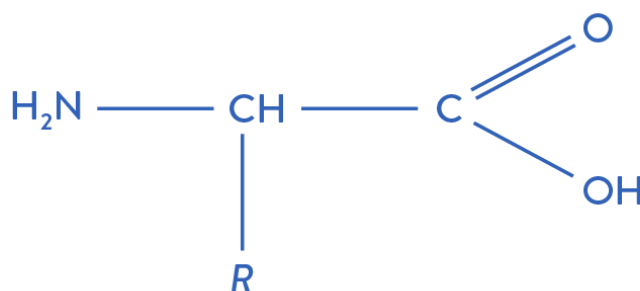
Un indicateur coloré convient pour un dosage acido-basique si sa zone de virage englobe le pH à l'équivalence.

## b. Acides alpha-aminés

Les **acides aminés** sont des composés polyfonctionnels comportant une **fonction acide carboxylique** et une **fonction amine**.

→ Lorsque les groupes  $\text{—COOH}$  et  $\text{—NH}_2$  sont situés sur le même atome de carbone, on parle d'acide alpha-aminé.

La formule générale des acides alpha-aminés est la suivante :



$\text{—COOH}$  : groupe carboxyle  
 $\text{—NH}_2$  : groupe amine  
 $\text{—R}$  : radical

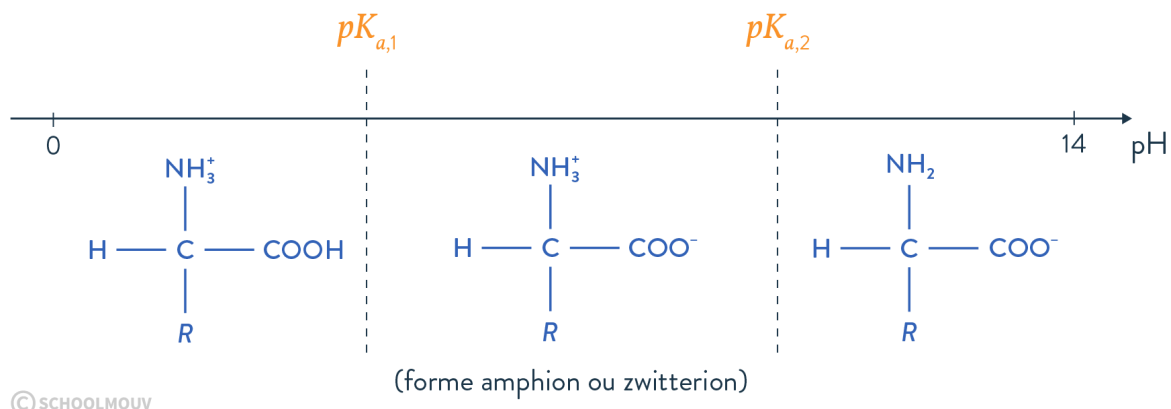
© SCHOOLMOUV

Le groupe  $\text{—COOH}$  est responsable de la nature **acide** de la molécule et le groupe  $\text{—NH}_2$  est responsable de la nature **basique** de la molécule.

À chacun de ces groupes correspond un couple acide/base :

- groupe  $\text{—COOH}$  : couple  $\text{R — COOH/R — COO}^-$  de  $\text{p}K_{\text{a},1}$  voisin de 2 ;
- groupe  $\text{—NH}_2$  : couple  $\text{R — NH}_3^+/\text{R — NH}_2$  de  $\text{p}K_{\text{a},2}$  voisin de 9.

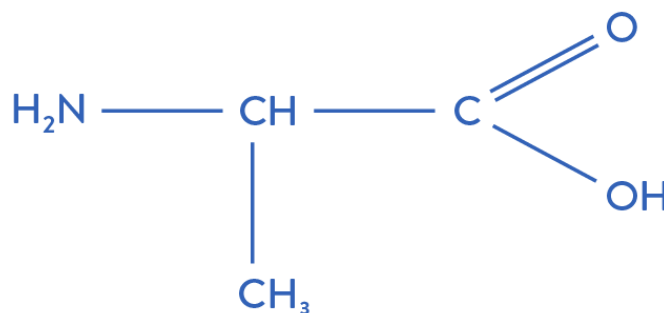
Les acides alpha-aminés sont donc caractérisés par deux  $\text{p}K_{\text{a}}$  différents. Leur diagramme de prédominance comporte trois zones différentes :



→ La forme dite zwitterion est une forme globalement neutre.



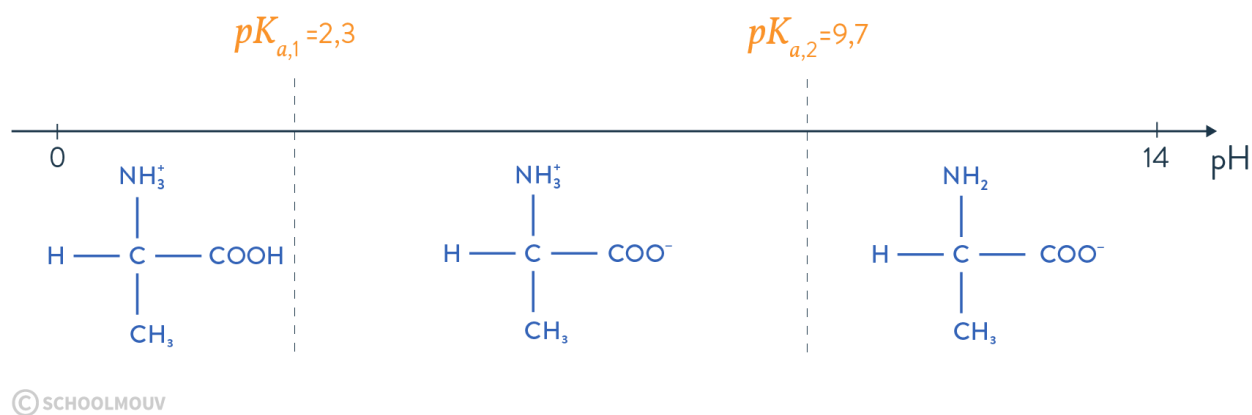
L'alanine est un acide alpha-aminé dont la formule générale est la suivante :



L'alanine est caractérisée par deux  $pK_a$  :

$pK_{a,1} = 2,3$  et  $pK_{a,2} = 9,7$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Le diagramme de prédominance de l'alanine est le suivant :





#### Solution tampon :

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

Une solution tampon est souvent obtenue en mélangeant **directement** un acide faible **AH** et sa base conjuguée **A<sup>-</sup>** à des concentrations voisines.



#### À retenir

Le **pH** d'une solution tampon est défini par la relation :

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

Si les concentrations de l'acide faible **AH** et de sa base conjuguée **A<sup>-</sup>** sont identiques ( $[\text{AH}]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ ), le **pH** de la solution tampon devient égal au **pK<sub>a</sub>** du couple **AH/A<sup>-</sup>**.

→ Par conséquent, le **pK<sub>a</sub>** du couple **AH/A<sup>-</sup>** choisi pour préparer la solution tampon doit être proche du **pH** de la solution tampon que l'on veut obtenir.



#### Exemple

On prépare une solution tampon en mélangeant une solution d'acide éthanoïque et une solution d'éthanoate de sodium de manière à obtenir les concentrations suivantes :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le **pK<sub>a</sub>** du couple acide éthanoïque/ion éthanoate vaut 4,80.

Le **pH** de cette solution tampon est défini par la relation suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \right)$$

→ Soit  $\text{pH} = \text{p}K_a$

Le  $\text{pH}$  de cette solution tampon est donc de 4,80.

Le sang humain est un milieu tamponné. Le pouvoir tampon est assuré par plusieurs couples acido-basiques et notamment par le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ .

Le  $\text{pH}$  du sang humain est ainsi maintenu autour de 7,4.

Conclusion :

La réaction d'un acide faible  $\text{AH}$  (ou d'une base faible  $\text{A}^-$ ) avec l'eau conduit à un état d'équilibre dans lequel les deux formes, acide et basique, du couple coexistent. Selon le  $\text{pH}$ , la forme acide  $\text{AH}$  ou la forme basique  $\text{A}^-$  pourra prédominer, ce qui peut être résumé à l'aide d'un diagramme de prédominance.

Ce type de diagramme peut aussi être appliqué aux indicateurs colorés et aux acides alpha-aminés qui sont des espèces présentant des propriétés acido-basiques.

Enfin, il est possible, en mélangeant un acide faible  $\text{AH}$  et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  à des concentrations voisines, de préparer une solution tampon. Le couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  choisi pour préparer la solution tampon doit avoir un  $\text{p}K_a$  proche du  $\text{pH}$  de la solution tampon que l'on veut obtenir.