

Constante d'acidité, pKa et diagrammes de prédominance

COURS • C12 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

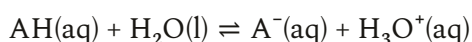
Ce que tu dois savoir faire

- Écrire l'expression de la constante d'acidité K_a d'un couple acide-base et passer de K_a à pK_a et inversement.
- Comparer la force de deux acides (ou de deux bases) à partir de leurs K_a ou pK_a , ou de mesures de pH à même concentration.
- Établir et utiliser la relation $pH = pK_a + \log([A^-]/[AH])$.
- Tracer un diagramme de prédominance et l'utiliser pour prévoir l'espèce prédominante à un pH donné.
- Exploiter un diagramme de distribution : lire un pK_a , calculer des pourcentages d'espèces.
- Expliquer le changement de couleur d'un indicateur coloré et choisir un indicateur adapté à une zone de pH.
- Représenter les formes d'un acide aminé selon le pH et identifier sa forme zwitterionique.
- Définir une solution tampon, expliquer son fonctionnement et calculer son pH ou sa composition.
- Calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pK_a et prévoir si elle est quasi totale.
- Déterminer expérimentalement un pK_a à partir d'une mesure de pH.

Cours

1. La constante d'acidité K_a

Un acide faible AH réagit partiellement avec l'eau : la transformation conduit à un état d'équilibre où coexistent l'acide AH, sa base conjuguée A^- et les ions oxonium.



À l'équilibre, et quelle que soit la composition initiale, les concentrations vérifient une relation dont la valeur ne dépend que de la température :

$$K_a = ([A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}) / ([AH]_{\text{eq}} \times c^\circ)$$

K_a est la **constante d'acidité** du couple AH/A^- . Elle est sans unité (les concentrations sont divisées par $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le solvant, l'eau, n'apparaît pas dans l'expression. Les valeurs de K_a s'étendent sur plusieurs dizaines de puissances de 10 ; on utilise donc le **pKa** :

$$pK_a = -\log K_a \text{ et } K_a = 10^{-pK_a}$$

Exemple : pour l'acide éthanoïque, $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$ et $pK_a = 4,8$.

La même définition s'applique quelle que soit la forme du couple. Pour le couple NH_4^+/NH_3 :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \text{ et } K_a = [NH_3] \times [H_3O^+] / ([NH_4^+] \times c^\circ), pK_a = 9,2.$$

Les couples de l'eau. On attribue au couple H_3O^+/H_2O le $pK_a = 0$ et au couple H_2O/HO^- le $pK_a = 14$ (à 25 °C). Ces deux valeurs bornent l'échelle des pK_a mesurables dans l'eau.

Couple	pKa (25 °C)
H_3O^+ / H_2O	0
Acide méthanoïque $HCOOH / HCOO^-$	3,8
Acide lactique / ion lactate	3,9
Acide benzoïque $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	4,2
Acide éthanoïque CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8
$CO_2, H_2O / HCO_3^-$	6,4
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,2
Acide hypochloreux $HClO / ClO^-$	7,5
NH_4^+ / NH_3	9,2
HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,3
H_2O / HO^-	14

2. Comparer la force des acides et des bases

Plus un acide cède facilement son ion H^+ à l'eau, plus l'équilibre de sa réaction avec l'eau est déplacé vers la droite, et plus K_a est grand.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand, c'est-à-dire que son pK_a est petit. Sa base conjuguée est alors d'autant plus faible.

Réciproquement, une base est d'autant plus forte que le pK_a de son couple est grand. Ainsi l'ammoniac ($pK_a = 9,2$) est une base plus forte que l'ion éthanoate ($pK_a = 4,8$), et l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$) est un acide plus fort que l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$).

Conséquence expérimentale. Pour des solutions de **même concentration** c , l'acide le plus fort a le taux d'avancement final le plus élevé, donc la plus grande $[H_3O^+]$ et le **pH le plus faible**. C'est ainsi que l'on classe des acides par simple mesure de pH, à condition de comparer à concentration égale.

Acides et bases forts. Un acide dont le pK_a est négatif (comme HCl ou HNO_3) réagit totalement avec l'eau : il est entièrement transformé en H_3O^+ , et on ne peut pas mesurer son pK_a dans l'eau. Tous les acides forts se comportent donc comme l'ion H_3O^+ : c'est le **nivellement** par le solvant. De même, une base de pK_a supérieur à 14 réagit totalement avec l'eau et se comporte comme HO^- . Les **acides faibles** et les **bases faibles** ont des pK_a compris entre 0 et 14.

Échelle des pK_a dans l'eau

$pK_a < 0$: acide fort, nivelé en H_3O^+

$0 < pK_a < 14$: couple faible, acide et base coexistent

$pK_a > 14$: base forte, nivelée en HO^-

Repères complémentaires, sans séquence causale

3. La relation entre pH et pK_a

En prenant le logarithme de l'expression de K_a :

$$\log K_a = \log([A^-]/[AH]) + \log([H_3O^+]/c^\circ)$$

donc $-pK_a = \log([A^-]/[AH]) - pH$, soit :

$$pH = pK_a + \log([A^-]/[AH])$$

Cette relation est valable dans toute solution aqueuse à l'équilibre contenant le couple AH/A^- , quelle que soit la façon dont elle a été préparée. Conséquences immédiates :

- si $[A^-] = [AH]$, alors **$pH = pK_a$** ;
- si $[A^-] = 10 \times [AH]$, alors $pH = pK_a + 1$; si $[A^-] = 100 \times [AH]$, $pH = pK_a + 2$;
- si $[AH] = 10 \times [A^-]$, alors $pH = pK_a - 1$.

Inversement, le rapport des concentrations se déduit du pH : $[A^-]/[AH] = 10^{pH - pK_a}$.

Calcul du pH d'un acide faible seul. Pour un acide faible de concentration apportée c , peu dissocié, on a $[A^-] = [H_3O^+] = h$ et $[AH] \approx c$. Alors $K_a \approx h^2 / c$, d'où $h \approx \sqrt{K_a \times c}$ et $pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$. Exemple : acide éthanoïque à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $pH \approx \frac{1}{2}(4,8 + 2,0) = 3,4$, en accord avec la mesure. Cette approximation suppose que l'acide est faiblement dissocié (h nettement inférieur à c) ; sinon on résout l'équation du second degré $h^2 + K_a \times h - K_a \times c = 0$.

Déterminer un pK_a . Si l'on mesure le pH d'une solution d'acide faible de concentration connue c , on obtient $h = 10^{-pH}$, puis $[A^-] = h$, $[AH] = c - h$ et $K_a = h^2 / ((c - h) \times c^\circ)$.

4. Diagramme de prédominance

On dit qu'une espèce **prédomine** sur l'autre si sa concentration est supérieure. D'après la relation précédente :

- $\text{pH} < \text{pKa} \iff [\text{AH}] > [\text{A}^-]$: l'acide AH prédomine ;
- $\text{pH} = \text{pKa} \iff [\text{AH}] = [\text{A}^-]$;
- $\text{pH} > \text{pKa} \iff [\text{A}^-] > [\text{AH}]$: la base A^- prédomine.

On le représente sur un axe gradué en pH :

Diagramme de prédominance du couple AH/ A^-

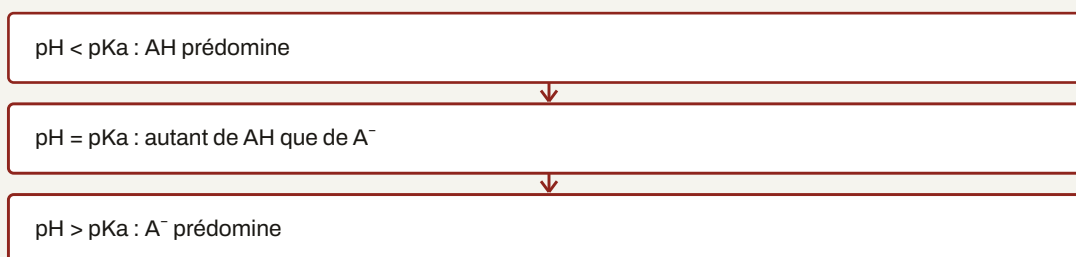


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

On dit qu'une espèce est **majoritaire** (ou que l'autre est négligeable) quand elle est au moins 10 fois plus concentrée : c'est le cas pour $\text{pH} < \text{pKa} - 1$ (AH) ou $\text{pH} > \text{pKa} + 1$ (A^-).

Exemple : à $\text{pH} = 7,4$ (milieu intérieur), l'acide lactique ($\text{pKa} = 3,9$) existe presque uniquement sous forme d'ion lactate, puisque $7,4 > 3,9 + 1$. C'est pourquoi on parle de lactate et non d'acide lactique dans l'organisme.

5. Diagramme de distribution

Un **diagramme de distribution** représente, en fonction du pH, le **pourcentage** de chaque forme du couple par rapport à la quantité totale apportée $c = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$:

$$\% \text{AH} = 100 \times [\text{AH}] / ([\text{AH}] + [\text{A}^-]) = 100 / (1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}) \quad \% \text{A}^- = 100 \times [\text{A}^-] / ([\text{AH}] + [\text{A}^-]) = 100 / (1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}})$$

Les deux courbes sont symétriques, de forme sigmoïde, et leur somme vaut toujours 100 %. Elles se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{pKa}$: c'est la méthode de lecture graphique d'un pKa.

pH	pKa - 2	pKa - 1	pKa	pKa + 1	pKa + 2
%AH	99,0	90,9	50	9,1	1,0
%A ⁻	1,0	9,1	50	90,9	99,0

Ce tableau, valable pour tout couple, montre que l'essentiel du basculement d'une forme à l'autre se fait sur environ deux unités de pH autour du pKa.

6. Indicateurs colorés

Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple acide-base, noté HInd/Ind^- , dont la forme acide et la forme basique ont des **couleurs différentes**. Introduit en très petite quantité (quelques gouttes), il ne modifie pas le pH de la solution, mais il en prend la couleur :

- si $\text{pH} < \text{pKa}(\text{HInd}/\text{Ind}^-) - 1$, la forme HInd est majoritaire : la solution prend la **teinte acide** ;
- si $\text{pH} > \text{pKa} + 1$, Ind^- est majoritaire : **teinte basique** ;
- entre les deux, les deux formes ont des concentrations comparables : la solution prend une **teinte sensible**, mélange des deux couleurs. Cet intervalle d'environ $\text{pKa} - 1$ à $\text{pKa} + 1$ est la **zone de virage**.

La zone de virage réelle dépend aussi de la sensibilité de l'œil aux deux couleurs ; elle est donc donnée par des tables.

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 à 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 à 5,4	bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 à 7,6	bleu
Rouge de crésol	jaune	7,2 à 8,8	rouge
Phénolphthaleïne	incolore	8,2 à 10,0	rose

Un indicateur ne donne qu'un encadrement du pH. On utilise souvent plusieurs indicateurs pour affiner l'estimation, ou un **indicateur universel** (mélange d'indicateurs) qui change de couleur sur toute l'échelle. Lors d'un titrage, on choisit un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence (étudié au chapitre sur les titrages). Le jus de chou rouge contient des pigments naturels (anthocyanes) qui se comportent comme des indicateurs colorés.

7. Les acides aminés

Un **acide α -aminé** possède, sur le même atome de carbone (le carbone α), un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et un groupe amine $-\text{NH}_2$:



où R est la chaîne latérale (R = H pour la glycine, R = CH_3 pour l'alanine). Les 20 acides aminés des protéines ne diffèrent que par R.

Chaque acide aminé possède **deux couples acide-base** :

- le couple du groupe carboxyle $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, de pKa_1 voisin de 2 ;
- le couple du groupe ammonium $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$, de pKa_2 voisin de 9 à 10.

Pour la glycine : $\text{pKa}_1 = 2,3$ et $\text{pKa}_2 = 9,6$. Le diagramme de prédominance comporte trois domaines :

Formes de la glycine selon le pH

pH < 2,3 : cation $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$



2,3 < pH < 9,6 : amphion $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$



pH > 9,6 : anion $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

La forme prédominante entre les deux pK_a , $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$, porte une charge positive et une charge négative : globalement neutre, c'est un **amphion** (ou **zwitterion**). C'est la forme prédominante au pH physiologique (7,4). L'amphion est un **ampholyte** : son groupe $-\text{NH}_3^+$ peut céder un H^+ (il est l'acide du couple de pK_{a2}) et son groupe $-\text{COO}^-$ peut en capter un (il est la base du couple de pK_{a1}). Cette double nature explique que les acides aminés et les protéines contribuent à limiter les variations de pH dans les cellules.

La charge globale d'un acide aminé dépend donc du pH : positive en milieu très acide, nulle dans le domaine de l'amphion, négative en milieu très basique. Cette propriété permet de séparer les acides aminés et les protéines par électrophorèse.

8. Les solutions tampons

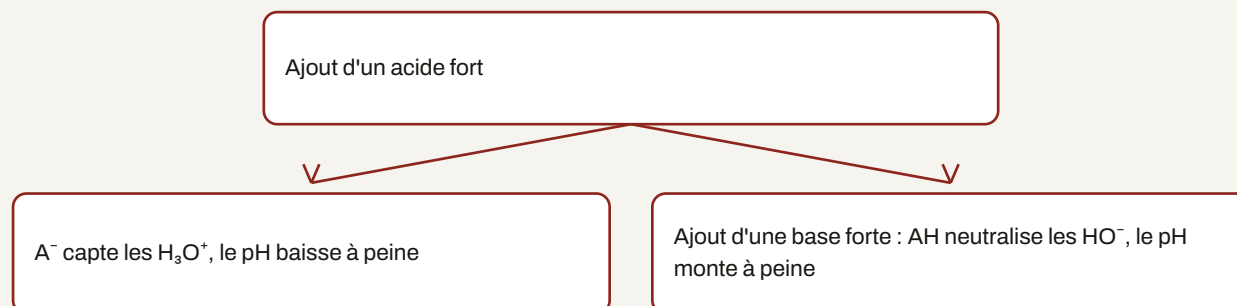
Une **solution tampon** est une solution dont le pH **varie peu** lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution modérée.

Composition. Une solution tampon contient un acide faible AH et sa base conjuguée A^- en concentrations **voisines** (et suffisamment grandes). Son pH vaut $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$, donc **pH $\approx$ pK_a** si $[\text{A}^-] \approx [\text{AH}]$.

Fonctionnement.

- Si l'on ajoute un peu d'acide fort (ions H_3O^+), ils sont consommés par la base du tampon : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$ (réaction quasi totale). Le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ diminue un peu, et comme le pH dépend du **logarithme** de ce rapport, il varie très peu.
- Si l'on ajoute un peu de base forte (ions HO^-), ils sont consommés par l'acide du tampon : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$.
- Une dilution modérée divise $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ par le même facteur : le rapport, donc le pH, ne change pas.

Tampon AH/A⁻



Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

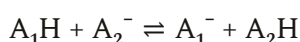
Le **pouvoir tampon** est maximal quand $[AH] = [A^-]$, c'est-à-dire quand $pH = pK_a$, et il est d'autant plus grand que les concentrations sont élevées. Un tampon n'est efficace que dans l'intervalle $pK_a - 1$ à $pK_a + 1$ environ, et seulement pour des ajouts inférieurs à la quantité de l'espèce qui les consomme.

Préparation. On mélange l'acide faible et sa base conjuguée (par exemple acide éthanoïque et éthanoate de sodium) dans les proportions voulues, ou bien on neutralise **la moitié** d'un acide faible par une base forte : à la demi-neutralisation, $[AH] = [A^-]$ et $pH = pK_a$.

Tampons biologiques. Le pH du plasma sanguin est maintenu entre 7,35 et 7,45, principalement par le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$, de $pK_a = 6,1$ à $37^\circ C$ dans le plasma. À $pH = 7,4$: $[HCO_3^-]/[CO_2] = 10^{7,4 - 6,1} = 10^{1,3} \approx 20$. Ce tampon est efficace malgré un pH éloigné de son pK_a , parce que la concentration de CO_2 dissous est réglée en permanence par la respiration. À l'intérieur des cellules, le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_a = 7,2$) et les protéines jouent aussi un rôle de tampon. Les laboratoires utilisent des tampons pour étalonner les pH-mètres et pour travailler à pH fixé, par exemple dans l'étude des enzymes, dont l'activité dépend du pH.

9. Prévoir une réaction acide-base avec les pK_a

Pour la réaction entre l'acide A_1H (couple de pK_{a1}) et la base A_2^- (couple de pK_{a2}) :



la constante d'équilibre vaut, en multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$:

$$K = ([A_1^-] \times [A_2H]) / ([A_1H] \times [A_2^-]) = K_{a1} / K_{a2} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Si l'acide le plus fort (plus petit pK_a) réagit avec la base la plus forte (plus grand pK_a), $K > 1$; la réaction est quasi totale quand $K > 10^4$ environ, c'est-à-dire quand les pK_a diffèrent de plus de 4 unités.

Exemple : acide éthanoïque et ammoniac : $K = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} \approx 2,5 \times 10^4$, réaction quasi totale.

Exemples résolus

Exemple 1 : déterminer un pK_a par une mesure de pH

Une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 2,9 à $25^\circ C$.

a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau et l'expression de K_a . b) Calculer les concentrations à l'équilibre. c) En déduire K_a et pK_a . d) Comparer sa force à celle de l'acide éthanóïque ($pK_a = 4,8$).

Résolution.

a) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = [\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{HCOOH}] \times c^\circ)$.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Chaque ion H_3O^+ formé (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable en milieu acide) s'accompagne d'un ion HCOO^- : $[\text{HCOO}^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = c - [\text{HCOO}^-] = 1,0 \times 10^{-2} - 1,26 \times 10^{-3} = 8,74 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

c) $K_a = (1,26 \times 10^{-3})^2 / 8,74 \times 10^{-3} = 1,59 \times 10^{-6} / 8,74 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-4}$; $pK_a = -\log(1,8 \times 10^{-4}) = 3,7$ (la valeur tabulée est 3,8 ; l'écart vient de l'incertitude sur le pH, donné à 0,1 près).

d) $pK_a(\text{HCOOH}) < pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})$: l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanóïque. À même concentration, son pH (2,9) est d'ailleurs plus faible que celui de l'acide éthanóïque (3,4).

Exemple 2 : espèce prédominante et proportions

L'acide lactique ($pK_a = 3,9$) est produit par les muscles. Le pH du plasma est 7,4 ; celui de l'estomac est voisin de 1,9.

a) Tracer le diagramme de prédominance du couple. b) Quelle forme prédomine dans le plasma ? Calculer le pourcentage d'acide lactique non dissocié. c) Même question dans l'estomac.

Résolution.

a) Axe des pH : acide lactique prédominant pour $\text{pH} < 3,9$; ion lactate prédominant pour $\text{pH} > 3,9$.

b) $7,4 > 3,9$: l'ion lactate prédomine. $[\text{lactate}]/[\text{acide}] = 10^{7,4-3,9} = 10^{3,5} = 3,2 \times 10^3$. $\% \text{acide} = 100 / (1 + 3,2 \times 10^3) = 0,03 \%$. L'acide lactique est pratiquement entièrement sous forme de lactate.

c) $1,9 < 3,9$: l'acide lactique prédomine. $[\text{lactate}]/[\text{acide}] = 10^{1,9-3,9} = 10^{-2}$; $\% \text{acide} = 100 / (1 + 0,01) = 99 \%$.

Exemple 3 : efficacité d'une solution tampon

On prépare 1,00 L de solution contenant 0,100 mol d'acide éthanóïque et 0,100 mol d'éthanoate de sodium ($pK_a = 4,8$).

a) Calculer le pH de la solution. b) On ajoute $1,0 \times 10^{-2}$ mol d'acide chlorhydrique (sans variation de volume). Écrire la réaction qui se produit et calculer le nouveau pH. c) Comparer avec l'ajout de la même quantité d'acide chlorhydrique dans 1,00 L d'eau pure.

Résolution.

a) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $\text{pH} = pK_a + \log 1 = 4,8$.

b) Les ions H_3O^+ apportés réagissent avec la base du tampon : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (quasi totale, $K = 10^4,8$). Après réaction : $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,100 - 0,010 = 0,090 \text{ mol}$; $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,100 + 0,010 = 0,110 \text{ mol}$. $\text{pH} = 4,8 + \log(0,090 / 0,110) = 4,8 - 0,09 = 4,7$. Le pH a baissé d'environ 0,1 unité.

c) Dans l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pH passe de 7,0 à 2,0, soit une baisse de 5 unités. Le tampon a limité la variation de pH.

Méthodes et pièges

- Méthode type : place toujours le pKa sur un axe de pH, puis situe le pH étudié. À gauche, l'acide prédomine ; à droite, la base.
- Retiens le sens de la relation : $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$, la base au numérateur. Une vérification rapide : si la base est majoritaire, le pH doit être supérieur au pKa.
- Plus le pKa est petit, plus l'acide est fort : ne confonds pas avec « plus Ka est petit ».
- Pour comparer des acides par leur pH, il faut des solutions de même concentration.
- Ne dis pas que l'acide « n'existe pas » quand $\text{pH} > \text{pKa}$: il est minoritaire, pas absent. Calcule le pourcentage si on te le demande.
- Pour un indicateur coloré, la zone de virage se situe autour de son pKa (environ $\text{pKa} \pm 1$) ; la couleur observée hors de cette zone est celle de la forme majoritaire.
- Pour un acide aminé, écris d'abord la forme la plus protonée (milieu très acide), puis retire un H^+ à chaque pKa franchi, dans l'ordre croissant des pKa.
- Une solution tampon ne maintient pas le pH « constant » : elle limite ses variations, et seulement pour des ajouts modérés.
- Dans un calcul de tampon après ajout, raisonne en quantités de matière sur la réaction quasi totale, puis applique $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{AH})}\right)$ (le volume se simplifie).

Vers le PASS

En PASS, la relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$, appelée relation de Henderson-Hasselbalch, est l'outil de base de la biochimie et de la physiologie. Elle sert à calculer le pH du sang à partir de la concentration en ions hydrogénocarbonate et de la pression partielle de CO_2 , à interpréter les acidoses et les alcaloses, et à prévoir la forme ionisée ou neutre d'un médicament dans l'estomac, l'intestin ou le plasma, donc son passage à travers les membranes.

Les acides aminés y sont étudiés avec leurs chaînes latérales ionisables, leur point isoélectrique et leur rôle dans la charge des protéines. Les polyacides (acide phosphorique, acide carbonique) et le calcul du pouvoir tampon prolongent directement ce chapitre.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. a) Calculer le pKa des couples suivants : acide méthanoïque, $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$; acide benzoïque, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$; ion ammonium, $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$. b) Classer les trois acides par force croissante. c) Laquelle des trois bases conjuguées est la plus forte ?
2. L'acide hypochloreux HClO (eau de Javel) forme le couple HClO/ClO^- , de $\text{pKa} = 7,5$. a) Tracer le diagramme de prédominance. b) Quelle espèce prédomine à $\text{pH} = 6,0$? à $\text{pH} = 7,5$? à $\text{pH} = 9,0$?
3. Écrire l'équation de la réaction avec l'eau et l'expression de la constante d'acidité pour : a) le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; b) le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; c) le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

4. Une solution contenant le couple acide éthanoïque / ion éthanoate ($pK_a = 4,8$) a un pH de 5,8. a) Calculer le rapport $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$. b) En déduire le pourcentage de la forme basique.
5. À l'aide du tableau des indicateurs colorés du cours : a) Quelle est la couleur du bleu de bromothymol à pH = 4,0 ; 7,0 ; 10,0 ? b) Quelle est la couleur de l'hélianthine à pH = 8,0 ? c) Une solution est jaune avec l'hélianthine et jaune avec le BBT. Donner un encadrement de son pH.

Niveau 2 : type bac

6. L'alanine a pour formule $H_2N-CH(CH_3)-COOH$. Ses pK_a valent $pK_{a1} = 2,3$ (groupe carboxyle) et $pK_{a2} = 9,7$ (groupe ammonium).
- a) Tracer le diagramme de prédominance de ses trois formes et écrire chacune d'elles. b) Quelle forme prédomine à pH = 1,0 ? à pH = 7,4 ? à pH = 12,0 ? Donner la charge globale de chacune. c) Justifier que la forme prédominante à pH = 7,4 est un ampholyte. d) On admet que la charge moyenne de l'alanine est nulle au pH isoélectrique $pH_i = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2$. Le calculer.
7. Une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 3,1 à 25 °C.
- a) Écrire l'équation de la réaction avec l'eau. b) Calculer $[H_3O^+]$, $[C_6H_5COO^-]$ et $[C_6H_5COOH]$ à l'équilibre. c) En déduire K_a et pK_a . d) Calculer le taux d'avancement final.
8. On veut préparer 500,0 mL d'une solution tampon phosphate de pH = 7,4, avec une concentration totale $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$; $M(NaH_2PO_4) = 120,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Na_2HPO_4) = 142,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- a) Calculer le rapport $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ nécessaire. b) En déduire les deux concentrations. c) Calculer les masses de NaH_2PO_4 et de Na_2HPO_4 à dissoudre. d) Ce tampon est-il bien choisi pour travailler à pH 7,4 ? Justifier.
9. On étudie le couple acide lactique / ion lactate, de $pK_a = 3,9$.
- a) Calculer les pourcentages d'acide lactique et d'ion lactate à pH = 2,9 ; 3,9 ; 4,9 ; 5,9. b) Esquisser l'allure du diagramme de distribution et indiquer comment on y lirait le pK_a . c) Au-dessus de quel pH l'acide lactique représente-t-il moins de 1 % du total ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Dans le plasma, à 37 °C, le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ a un pK_a de 6,1. Chez un sujet en bonne santé, pH = 7,40 et $[HCO_3^-] = 24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- a) Calculer la concentration de CO_2 dissous. b) Lors d'une acidose métabolique, $[HCO_3^-]$ tombe à 12 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que $[CO_2]$ reste inchangée. Calculer le nouveau pH. c) L'organisme compense en augmentant la ventilation, ce qui abaisse $[CO_2]$. Quelle concentration de CO_2 ramènerait le pH à 7,40 avec $[HCO_3^-] = 12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$?
11. a) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$ vaut $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$. b) Calculer K pour la réaction entre l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) et l'ammoniac ($pK_a = 9,2$). Conclure. c) Calculer K pour la réaction entre l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$) et l'ion éthanoate. La réaction est-elle totale ? d) Calculer K pour la réaction entre l'ion ammonium et l'ion éthanoate. Commenter.
12. L'aspirine (acide acétylsalicylique, noté AH) a un pK_a de 3,5. Seule sa forme non chargée AH traverse facilement les membranes des cellules.

a) Calculer le pourcentage de forme AH dans l'estomac (pH = 1,5) et dans l'intestin (pH = 6,5). b) Dans quel milieu la forme qui traverse les membranes est-elle majoritaire ? c) Un médicament basique B, de couple BH^+/B de $pK_a = 9,0$, dont seule la forme B traverse les membranes : dans lequel de ces deux milieux est-il le plus sous forme traversante ?

13. Vrai ou faux ? Justifier.

a) Si $pH = pK_a + 2$, la forme acide représente 1 % du total environ. b) Un acide de $pK_a = 3$ est dix fois plus fort qu'un acide de $pK_a = 4$, au sens où son K_a est dix fois plus grand. c) Diluer 10 fois une solution tampon fait varier son pH d'une unité. d) Le bleu de bromothymol permet de distinguer une solution de pH 3 d'une solution de pH 5. e) Une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium en quantités égales est une solution tampon.

Corrigés

1. a) $pK_a = -\log K_a$. Acide méthanoïque : $-\log(1,8 \times 10^{-4}) = 3,7$ (valeur arrondie de la table : 3,8). Acide benzoïque : $-\log(6,3 \times 10^{-5}) = 4,2$. Ion ammonium : $-\log(5,6 \times 10^{-10}) = 9,3$ (table : 9,2).

b) Force croissante (pK_a décroissant) : **ion ammonium** < **acide benzoïque** < **acide méthanoïque**. c) La base la plus forte est celle du couple de plus grand pK_a : l'**ammoniac** NH_3 .

2. a) Axe des pH : $HClO$ prédomine pour $pH < 7,5$; ClO^- prédomine pour $pH > 7,5$.

b) $pH = 6,0 < 7,5$: **$HClO$ prédomine** (et même majoritaire, car $6,0 < 7,5 - 1$). $pH = 7,5$: **autant de $HClO$ que de ClO^-** . $pH = 9,0 > 7,5 + 1$: **ClO^- prédomine** (majoritaire).

3. a) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$; $K_a = [CH_3COO^-] \times [H_3O^+] / ([CH_3COOH] \times c^\circ)$.

b) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$; $K_a = [NH_3] \times [H_3O^+] / ([NH_4^+] \times c^\circ)$. c) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $K_a = [HPO_4^{2-}] \times [H_3O^+] / ([H_2PO_4^-] \times c^\circ)$.

4. a) $[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = 10^{pH - pK_a} = 10^{5,8 - 4,8} = 10^1,0 = 10$.

b) $\%CH_3COO^- = 10 / (10 + 1) \times 100 = 91 \%$.

5. a) BBT : $pH = 4,0 < 6,0$: **jaune** ; $pH = 7,0$, dans la zone de virage 6,0 à 7,6 : **vert** (teinte sensible, mélange de jaune et de bleu) ; $pH = 10,0 > 7,6$: **bleu**.

b) Hélianthe à $pH = 8,0 > 4,4$: **jaune**. c) Jaune avec l'hélianthe : $pH > 4,4$. Jaune avec le BBT : $pH < 6,0$. **$4,4 < pH < 6,0$** .

6. a) Axe des pH avec deux frontières, à 2,3 et 9,7 :

$pH < 2,3$: $H_3N^+-CH(CH_3)-COOH$; $2,3 < pH < 9,7$: $H_3N^+-CH(CH_3)-COO^-$; $pH > 9,7$:

$H_2N-CH(CH_3)-COO^-$. b) $pH = 1,0$: **cation** $H_3N^+-CH(CH_3)-COOH$, charge +1. $pH = 7,4$: **amphion** $H_3N^+-CH(CH_3)-COO^-$, charge globale 0. $pH = 12,0$: **anion** $H_2N-CH(CH_3)-COO^-$, charge -1. c)

L'amphion est la base du couple de pK_{a1} (son groupe $-COO^-$ peut capter un H^+) et l'acide du couple de pK_{a2} (son groupe $-NH_3^+$ peut céder un H^+) : **c'est un ampholyte**. d) $pH_i = (2,3 + 9,7) / 2 = 6,0$.

7. a) $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$.

b) $[H_3O^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[C_6H_5COOH] = 1,0 \times 10^{-2} - 7,9 \times 10^{-4} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $K_a = (7,9 \times 10^{-4})^2 / 9,2 \times 10^{-3} = 6,3 \times 10^{-7} / 9,2 \times 10^{-3} = 6,8 \times 10^{-5}$; **$pK_a = 4,2$** . d) $\tau = [H_3O^+] / c = 7,9 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,079$, soit **7,9 %**.

8. a) $[HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 10^{7,4 - 7,2} = 10^{0,2} = 1,58$.

b) $[H_2PO_4^-] + 1,58 \times [H_2PO_4^-] = 0,100$, donc $[H_2PO_4^-] = 0,100 / 2,58 = 3,87 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[HPO_4^{2-}] = 0,100 - 0,0387 = 6,13 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 3,87 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 1,93 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m = 1,93 \times 10^{-2} \times 120,0 = 2,32 \text{ g}$. $n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 6,13 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 3,07 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m = 3,07 \times 10^{-2} \times 142,0 = 4,35 \text{ g}$. d) **Oui** : le pH visé (7,4) est très proche du pKa (7,2), dans l'intervalle $pK_a \pm 1$ où le pouvoir tampon est élevé, et les deux espèces sont en concentrations voisines.

9. a) $\% \text{acide} = 100 / (1 + 10^{pH - 3,9})$:

pH = 2,9 : $100 / (1 + 0,1) = 90,9 \%$ d'acide, 9,1 % de lactate ; pH = 3,9 : 50 % et 50 % ; pH = 4,9 : $100 / (1 + 10) = 9,1 \%$ d'acide, 90,9 % de lactate ; pH = 5,9 : $100 / (1 + 100) = 0,99 \%$ d'acide, 99,0 % de lactate. b) Deux courbes sigmoïdes symétriques : %acide décroît de 100 % à 0 %, %lactate croît de 0 % à 100 % quand le pH augmente. Le pKa est l'abscisse du point d'intersection des deux courbes, à 50 %. c) $\% \text{acide} < 1 \%$ impose $10^{pH - 3,9} > 99$, soit $pH - 3,9 > 2,0$ environ : $pH > 5,9$.

10. a) $pH = pK_a + \log([HCO_3^-]/[CO_2])$, donc $[HCO_3^-]/[CO_2] = 10^{7,40 - 6,1} = 10^{1,3} = 20$.

$[CO_2] = 24 / 20 = 1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) $pH = 6,1 + \log(12 / 1,2) = 6,1 + \log 10 = 7,1$: acidose marquée. c) Il faut de nouveau $[HCO_3^-]/[CO_2] = 20$, donc $[CO_2] = 12 / 20 = 0,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit deux fois moins de CO_2 dissous.

11. a) $K = [A_1^-][A_2H] / ([A_1H][A_2^-])$. En multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+] / c^\circ$:

$K = ([A_1^-][H_3O^+] / ([A_1H] c^\circ)) \times ([A_2H] c^\circ / ([A_2^-][H_3O^+])) = K_{a1} / K_{a2} = 10^{-\square\square\square^1} / 10^{-\square\square\square^2} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$. b) $K = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4 > 10^4$: réaction quasi totale. c) $K = 10^{4,8 - 3,8} = 10^{1,0} = 10$: la réaction est favorable mais non totale ; un état d'équilibre est atteint où les quatre espèces coexistent. d) $NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH$: $K = 10^{4,8 - 9,2} = 10^{-4,4} = 4,0 \times 10^{-5}$: la réaction est très peu avancée. L'acide le plus faible et la base la plus faible ne réagissent pratiquement pas ensemble ; c'est la réaction inverse de celle du b), de constante $1/K$.

12. a) $\%AH = 100 / (1 + 10^{pH - pK_a})$.

Estomac : $100 / (1 + 10^{1,5 - 3,5}) = 100 / (1 + 0,01) = 99,0 \%$. Intestin : $100 / (1 + 10^{6,5 - 3,5}) = 100 / (1 + 1\,000) = 0,10 \%$. b) Dans l'estomac, où $pH < pK_a$: la forme non chargée AH y est très majoritaire. c) Pour le couple BH^+/B , la forme B prédomine quand $pH > pK_a$. $\%B = 100 / (1 + 10^{pK_a - pH})$. Estomac : $100 / (1 + 10^{7,5}) \approx 3 \times 10^{-6} \%$; intestin : $100 / (1 + 10^{2,5}) = 100 / 317 \approx 0,32 \%$. C'est dans l'intestin, milieu le moins acide, que la forme traversante est la plus abondante (même si elle reste minoritaire).

13. a) **Vrai** : $[A^-]/[AH] = 10^2 = 100$, donc $\%AH = 100 / 101 \approx 1,0 \%$.

b) **Vrai** : $K_a = 10^{-3}$ contre 10^{-4} , un rapport de 10 (à concentration égale, il est plus dissocié, mais son pH n'est pas pour autant inférieur d'une unité). c) **Faux** : la dilution divise $[A^-]$ et $[AH]$ par le même facteur, le rapport $[A^-]/[AH]$ et donc le pH ne changent pas (pour une dilution modérée). d) **Faux** : la zone de virage du BBT est 6,0 à 7,6 ; à pH 3 comme à pH 5, il est jaune. Il faudrait par exemple l'hélianthine (rouge à pH 3, jaune à pH 5) ou le vert de bromocrésol (jaune à pH 3, vert à pH 5, dans sa zone de virage 3,8 à 5,4). e) **Faux** : HCl est un acide fort et Cl^- une base indifférente ; il n'y a pas de couple acide faible / base faible conjuguée. Le pH d'une telle solution varie fortement par ajout d'acide, de base ou par dilution.