

Introduction : La fabrication de la bière repose sur un processus de fermentation : en présence de levures, l'amidon du malt est transformé en sucres puis en éthanol. Ces transformations sont catalysées par des enzymes produites par des levures. L'activité de ces enzymes étant fortement dépendante du pH du milieu. Comment contrôler ce pH ?

1°) La réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau :

1°) Produit ionique de l'eau :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :

$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ Cette réaction a lieu car l'eau est..... (Elle est à la fois acide et basique).

Les couples acido-basiques en présence sont On remarquera avec l'équation bilan ci-dessus que :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (équilibre : état final) =

Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est

notée K_e . On a donc : $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^0} \times \frac{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{C^0}$ Avec $C^0 = 1,0 \text{ mol/L}$

K_e s'exprime sans unité et ne dépend que de la température.

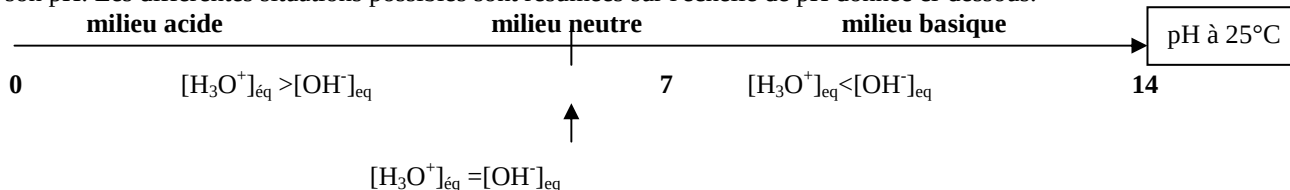
On note : aussi **$\text{p}K_e = -\log K_e$**

Pour toute solution aqueuse à 25°C, on a : $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^0} \times \frac{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{C^0} = \dots\dots\dots$

$\text{p}K_e$ à 25 °C = $-\log 10^{-14} = 14$ à 25°C ce qui est la valeur maximale de l'échelle des pH. Cette constante dépendant de la température on a :

Température (°C)	K_e	$\text{p}K_e$
0	$0,11 \times 10^{-14}$	15
25	$1,0 \times 10^{-14}$	14
100	$55,2 \times 10^{-14}$	12.3

Le pH des solutions aqueuses usuelles s'étend de 0 à 14 à 25 °C ; la nature acide, basique ou neutre d'une solution dépend de son pH. Les différentes situations possibles sont résumées sur l'échelle de pH donnée ci-dessous.



A la vue du tableau ci-dessus la neutralité en pH n'est pas la même suivant la température, elle est de à 0°C et à 100°C.

2°) **Acide faible et base faible :** Dans le chapitre sur la transformation acido-basique (chapitre 1) nous avons vu dans le IV°) que deux acides ayant la même concentration au départ ne réagissaient pas de la même façon avec l'eau : l'acide éthanoïque réagissait partiellement avec l'eau contrairement à l'acide chlorhydrique :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
Etat initial	$n(\text{HA})_i = C \times V$	beaucoup
ETAT Intermédiaire	$C \times V - x$	beaucoup
Etat final	$C \times V - x_f$	beaucoup

On peut définir la capacité que peut avoir l'acide à réagir avec l'eau par le taux d'avancement noté $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$ (x_{max} étant le cas où l'acide réagit intégralement avec l'eau)

Un **acide (AH)** est dit **faible** si une partie de l'espèce acide introduite dans l'eau se dissocie en libérant des ions Hydrogène H^+ . La réaction avec l'eau est limitée : $\text{AH}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$ dans ce cas $[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = x_f < C \times V = x_{\text{max}}$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f < C$ et $\tau < 1$

De la même façon une **base** est dite **faible** si une partie de l'espèce basique (B) introduite dans l'eau capture des ions Hydrogène H^+ . La réaction avec l'eau est limitée : $\text{B} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ dans ce cas

3°) Cas limite des acides et bases fortes :

Un **acide (AH)** est dit **fort** si toute l'espèce acide introduite dans l'eau se dissocie intégralement en libérant des ions Hydrogène H^+ . La réaction avec l'eau est totale : $\text{AH}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$

De la même façon une **base** est dite **forte** si toute l'espèce basique (B) introduite dans l'eau réagit intégralement et capte des ions Hydrogène H^+ . La réaction avec l'eau est totale : $\text{B}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

Quand un acide est fort et qu'il est mis en solution aqueuse toute l'espèce acide réagit avec l'eau (car la réaction est totale). Dans ce cas et parce que la transformation est totale la concentration en ions oxonium (H_3O^+) est égale à la concentration en acide apporté au départ $[H_3O^+]_{final} = C$ car

De façon générale pour des solutions d'acides comprises entre 10^{-1} et 10^{-6} mol/L le pH d'une solution **d'acide fort** se calcul à l'aide de la relation : $pH = -\log [H_3O^+]_{final} = -\log C$ et $\tau = \frac{X_f}{X_{max}} = 1$

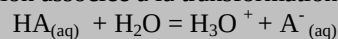
Quand une base forte est mise en solution aqueuse il se forme des ions hydroxyde (OH^-). Dans ce cas et parce que la transformation est totale la concentration en ions hydroxyde est égale à la concentration en base apporté au départ $[OH^-]_{final} = C$. Par définition du produit ionique : $[H_3O^+]_{final} = K_e \times 1 / [OH^-]_{final} = \dots\dots\dots$

De façon générale pour des solutions de base de concentration molaire C comprises entre 10^{-1} et 10^{-6} mol/L, le pH d'une solution **de base forte** se calcul à l'aide de la relation : $pH = -\log (K_e/C)$ et $\tau = \frac{X_f}{X_{max}} =$

II°) Constante d'acidité d'un couple acide base : <https://www.youtube.com/watch?v=0qwhbAEHkbw>

1°) Constante d'acidité K_A et pK_A :

L'équation de la réaction associée à la transformation lorsqu'on met un acide dans l'eau est :



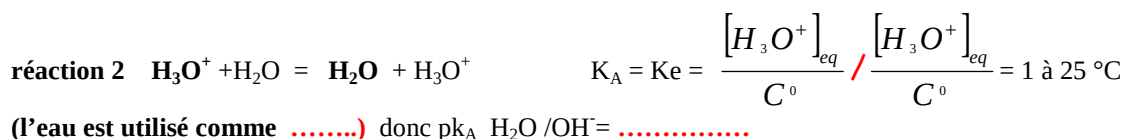
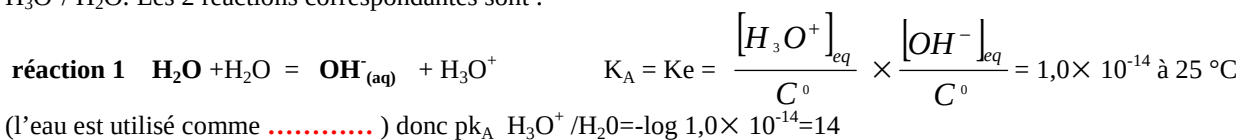
La constante d'acidité associée au couple HA / A^- $K_A = \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{C^0} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^0}}{\frac{[HA]_{eq}}{C^0}}$

La valeur de K_A est caractéristique de chaque couple acide/base et ne dépend que de la température du milieu, elle ne dépend pas des concentrations initiales en acide et base.

On définit aussi le $pK_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-pK_A}$
(lien différents couples et leur pK_A fichier [pdf](#))

Pour un couple acide faible / base faible, on a : $0 \leq pK_A \leq 14$

Couples de l'eau : L'eau étant amphotère, elle fait partie de 2 couples acido-basiques distincts qui sont H_2O / OH^- et H_3O^+ / H_2O . Les 2 réactions correspondantes sont :



2°) forces comparées des acides et des bases dans l'eau :

A concentration identique :
un acide $AH_{(aq)}$ est d'autant plus fort qu'il forme des H_3O^+ et $A^-_{(aq)}$ par conséquent sa constante d'acidité K_A de son couple est et donc son pK_A est
un acide AH_1 est plus forte que l'acide AH_2 si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus important il fabrique plus de

A concentration identique :
une base est d'autant plus forte qu'elle forme des comme K_e est constant il y a peu de en solution aqueuse la constante d'acidité K_A de son couple est faible et donc son pK_A est
une base A_1^- est plus forte que la base A_2^- si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus important elle fabrique plus de

Remarque : À un acide de plus en plus fort correspond une base conjuguée de plus en plus faible et à une base de plus en plus forte correspond un acide conjuguée de plus en plus faible ([lien différents couples et leur \$pK_A\$ fichier pdf](#))

3°) Diagramme de prédominance et distribution des espèces acido-basiques :

<https://www.youtube.com/watch?v=Up1J5rkdgl4>



1°) Définition :

Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si: $[A]_{aq} > [B]_{aq}$

2°) Relation donnant le pH d'une solution aqueuse en fonction de son pK_A :

Expression du pH :

$$\log K_A = \log \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \log [H_3O^+]_{aq} + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad (\text{rappel : } \log A \times B = \log A + \log B)$$

$$-\log K_A = -\log [H_3O^+]_{eq} - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \Rightarrow pK_A = pH - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

$$\Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

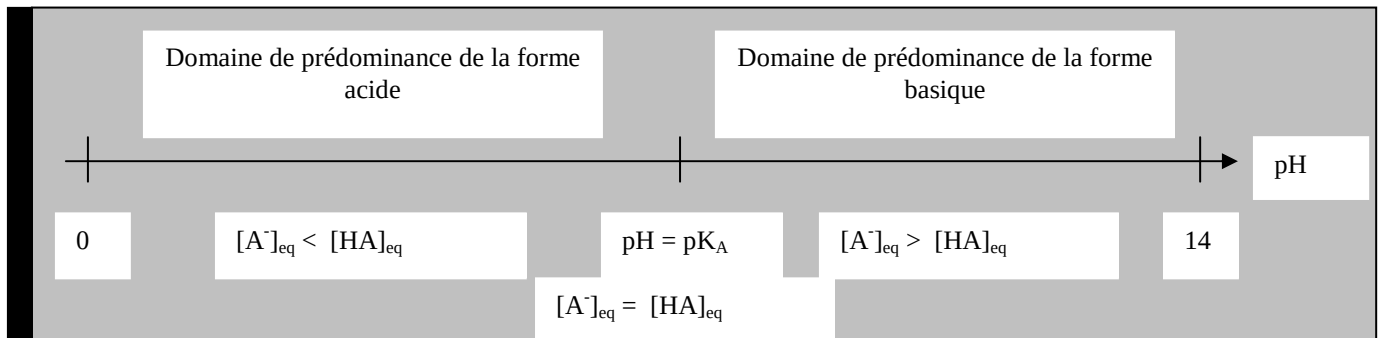
3°) Diagramme de prédominance :

Le diagramme de prédominance représente les zones de pH où les espèces d'un couple acide/base prédominent. Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si $[A] > [B]$

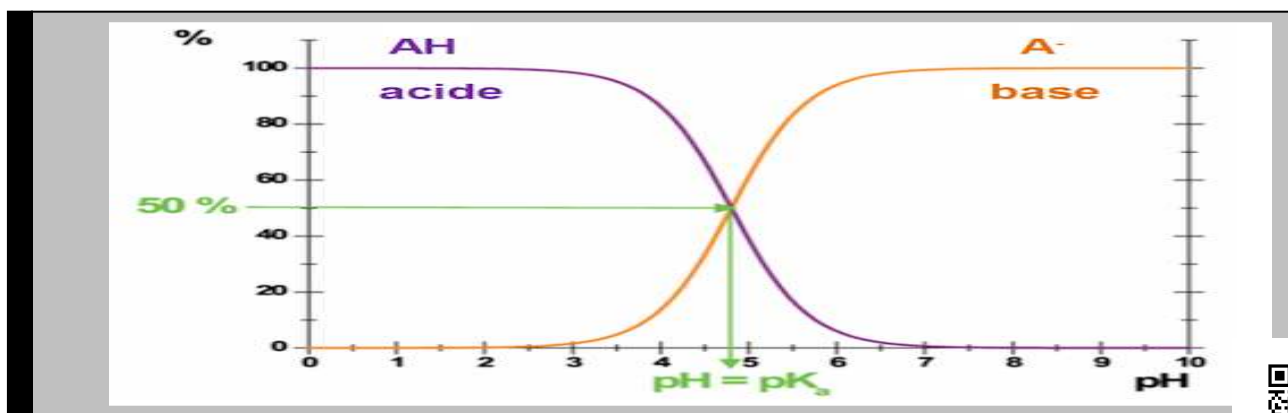
Si $pH = pK_A$ alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 0$ donc $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 1$ donc $[A^-]_{eq} = [HA]_{eq}$

Si $pH > pK_A$ alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} > 0$ donc $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} > 1$ donc: prédomine

Si $pH < pK_A$ alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} < 0$ donc $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} < 1$ donc:prédomine



On peut représenter graphiquement les diagrammes de distribution et de prédominance pour un couple HA/A⁻ comme suit



4°) Application aux indicateurs colorés (voir TP n°10 de chimie) : vidéo zone de virage du BBT

<https://www.youtube.com/watch?v=YB3QfmB2S9E>

Un indicateur coloré est un couple acide/base conjuguée (on le notera: InH / In⁻), dont la forme acide InH et la forme basique In⁻ ont des couleurs différentes en solution.

On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide InH si $[InH]_{eq} > 10 \times [In^-]_{eq}$. Soit

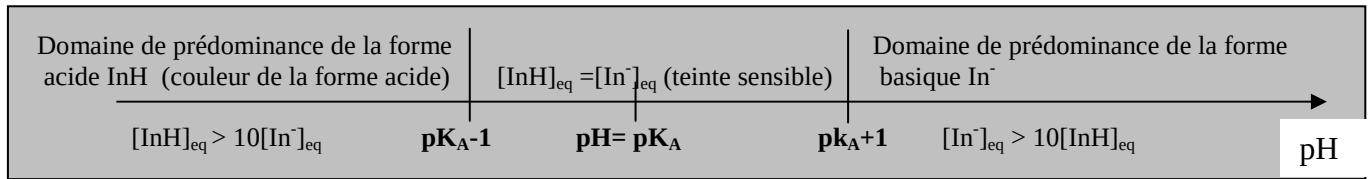
$$K_A \text{ la constante d'acidité associée à ce couple } \log \frac{[In^-]_{eq}}{[InH]_{eq}} < \log 10^{-1} \Rightarrow pK_A + \log \frac{[In^-]_{eq}}{[InH]_{eq}} < pK_A - 1 \quad \text{donc } pH < pK_A - 1$$

De la même façon la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique si: $[\text{In}^-]_{\text{eq}} > 10 \times [\text{InH}]_{\text{eq}}$

Donc

La solution prendra une couleur appelée teinte sensible (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si $[\text{InH}]_{\text{eq}}$ et $[\text{In}^-]_{\text{eq}}$ sont du même ordre de grandeur, donc si: $\text{pK}_{\text{A}-1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{A}+1}$.

On résume en général, ces situations sur le diagramme de prédominance donné ci-dessous :



5°) Solution tampon :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base et par dilution modérée.

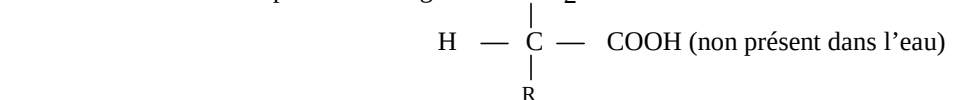
Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le pH contrôlé est alors proche du pK_{A} du couple.

En effet, si on mélange la même quantité d'acide et de sa base conjuguée,

$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} \approx [\text{HA}]_{\text{eq}} \text{ donc } \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \approx 1 \text{ donc } \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx 0 \text{ donc } \dots\dots\dots$$

Remarque : on utilise des solutions tampon pour étalonner un pH-mètre ou dans de nombreux processus biologiques (le pH du sang doit rester compris 7,35 et 7,45 le couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ contribue à cette régulation).

6°) Cas des acides α aminés :

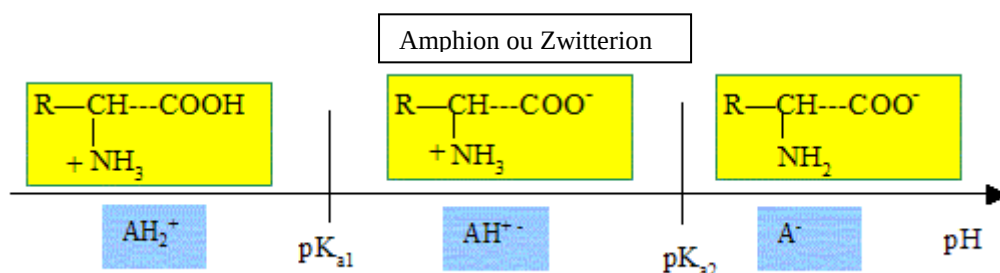


Les acides α -aminés (glycine, alanine, valine ...) jouent un rôle crucial dans la structure, le [métabolisme](#) et la [physiologie](#) des [cellules](#) de tous les [êtres vivants](#) connus, en tant que constituants des [peptides](#) et des [protéines](#). Ils constituent à ce titre l'essentiel de la masse du [corps humain](#) après l'eau.

Les propriétés acido-basiques d'un acide α -aminé sont dues au groupe :

- carboxylique : couple $\text{R-CO}_2\text{H} / \text{R-CO}_2^-$ avec un $\text{pK}_{\text{A}1}$ proche de 2
- amino : couple R-NH_2 avec un $\text{pK}_{\text{A}2}$ proche de 10

En solution aqueuse un α -aminé existe essentiellement sous forme d'un amphion (ou Zwitterion voir ci-dessous) qui résulte d'un transfert interne de l'ion H^+ du groupe carboxylique vers le groupe amino. Les acides α -aminés possédant deux groupes caractéristiques avec deux pK_{a} différents, le diagramme de prédominance possède 3 zones différentes :



<https://www.youtube.com/watch?v=ysRBqGT3uxo>

