

## THIERRY BRIERE

<http://www2.univ-reunion.fr/~briere>

 	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un <a href="#">contrat Creative Commons</a></p> <p><b>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <a href="http://www2.univ-reunion.fr/~briere">http://www2.univ-reunion.fr/~briere</a> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</b></p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## **P.C.E.M – PHYSICOCHIMIE DES SOLUTIONS ACQUEUSES**

### **FORMULAIRE ACIDES ET BASES**

#### **ACIDES**

##### 1) **Acide fort** :

$$pC < 6 : pH = pC$$

$$pC > 7 : pH = 7$$

$$6 < pC < 7 : h = ( C_0 + \sqrt{ [C_0^2 + 4 Ke] } ) / 2 \quad - pH = - \log h$$

##### 2) **Acide faible**

$$pC < pKa - 1 : pH = 1/2 (pKa + pC)$$

$$pC > pKa + 1 : pH = pC$$

$$pC > 7 : pH = 7$$

$$pKa - 1 < pC < pKa + 1 : h = \{ -Ka + \sqrt{ [ Ka^2 + 4 Ka C_0 ] } \} / 2 \quad - pH = - \log h$$

**BASES** : Même formules que les acides en remplaçant H par OH et Ka par Kb  
 $w = [OH^-]$

##### 1) **Base forte** :

$$pC < 6 : pOH = pC \rightarrow pH = 14 - pC$$

$$pC > 7 : pOH = pH = 7$$

$$6 < pC < 7 : w = ( C_0 + \sqrt{ [C_0^2 + 4 Ke] } ) / 2 \quad - pOH = - \log w \rightarrow pH = 14 + \log w$$

## 2) Base faible

$$pC < pKb - 1 : pOH = 1/2 (pKb + pC)$$

$$pC > pKb + 1 : pOH = pC$$

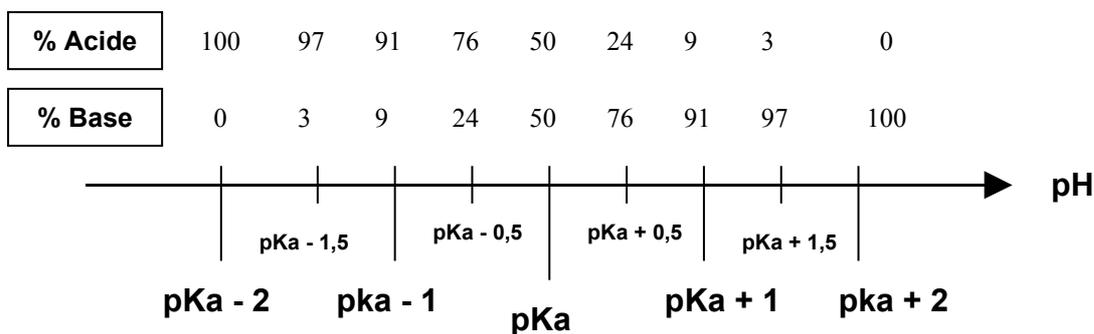
$$pC > 7 : pH = 7$$

$$pKb - 1 < pC < pKb + 1 : w = \{ -Kb + \sqrt{[ Kb^2 + 4 Kb C_0 ]} \} / 2 - pH = 14 + \log w$$

Mélange acide + base conjuguée = Solution tampon

$$pH = pKa + \log \{ [Base] / [Acide] \}$$

### Diagramme de prédominance



### Calculs des pourcentages de chaque espèce :

$$R = [Base] / [Acide]$$

$$pH = pKa + \log [Base] / [Acide] = pKa + \log R$$

$$\log R = pH - pKa$$

$$R = 10^{(pH - pKa)}$$

$$[Base] = R [Acide]$$

$$[Base] + [Acide] = C$$

$$R [Acide] + [Acide] = C$$

$$[Acide] = C / (1 + R) - \%Acide = 100 / (1 + R)$$

$$[Base] = R C / (1 + R) - \%Base = 100 R / (1 + R)$$

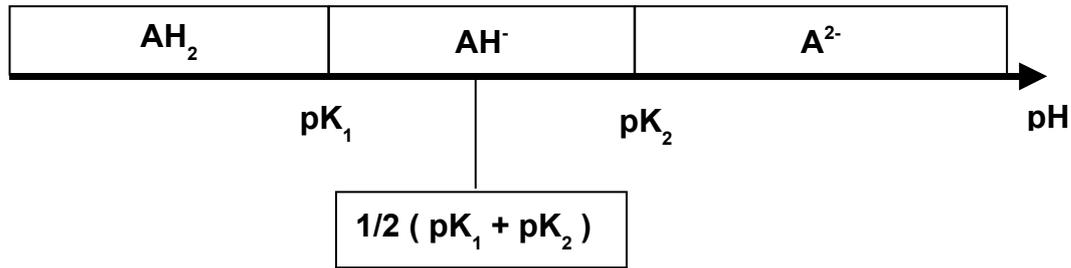
### Propriétés des solutions tampon :

Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Fixent le pH du milieu. Le pH varie très peu par ajout de petites quantités d'acide fort ou de base forte et varie très peu par dilution.

### Mélanges d'acides - Polyacides - Mélanges de bases - Polybases

Il suffit dans la très grande majorité des cas de considérer que c'est l'espèce la plus forte qui fixe le pH et calculer celui-ci en considérant que l'espèce la plus forte est seule en solution.

**Ampholyte** :  $\text{pH} = 1/2 ( \text{pK}_1 + \text{pK}_2 )$



**Calcul des concentrations de chaque espèce :**

$$R_1 = [\text{AH}^-] / [\text{AH}_2]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log [\text{AH}^-] / [\text{AH}_2] = \text{pK}_1 + \log R_1$$

$$\log R_1 = \text{pH} - \text{pK}_1$$

$$R_1 = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_1)}$$

$$[\text{AH}^-] = R_1 [\text{AH}_2]$$

$$R_2 = [\text{A}^{2-}] / [\text{AH}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log [\text{A}^{2-}] / [\text{AH}^-] = \text{pK}_2 + \log R_2$$

$$\log R_2 = \text{pH} - \text{pK}_2$$

$$R_2 = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_2)}$$

$$[\text{A}^{2-}] = R_2 [\text{AH}^-]$$

$$[\text{A}^{2-}] = R_1 R_2 [\text{AH}_2]$$

$$[\text{A}^{2-}] + [\text{AH}^-] + [\text{AH}_2] = C$$

$$R_1 R_2 [\text{AH}_2] + R_1 [\text{AH}_2] + [\text{AH}_2] = C$$

$$[\text{AH}_2] = C / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

$$[\text{AH}^-] = C R_1 / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

$$[\text{A}^{2-}] = C R_1 R_2 / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

$$\% \text{AH}_2 = 100 / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

$$\% \text{AH}^- = 100 R_1 / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

$$\% \text{A}^{2-} = 100 R_1 R_2 / \{ 1 + R_1 + R_1 R_2 \}$$

### Acide aminé simple : HOOC - RCH - NH<sub>2</sub>

Possède a la fois une fonction acide COOH (  $2 < pK_a < 6$  ) et une fonction basique NH<sub>2</sub> (  $8 < pK_a < 12$  ). En solution la réaction acide base intramoléculaire est pratiquement totale, on obtient un Amphion ou Zwiterion  ${}^-\text{OOC} - \text{RCH} - \text{NH}_3^+$  qui se comporte exactement comme un ampholyte.

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

Ce pH est appelé pH isoélectrique, à ce pH la concentration du zwiterion est maximale.

### Amélioration de l'approximation :

A n'utiliser qu'en cas de valeurs extrêmes des pK ou de valeurs très faibles de C.

Si  $\text{pK}_1 + \text{pK}_2 > 14$  : OH<sup>-</sup> non négligeable

$$\text{pH} = 1/2 \{ \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \log ( 1 + K_e / K_2 C ) \}$$

Si  $\text{pK}_1 + \text{pK}_2 < 14$  : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> non négligeable

$$\text{pH} = 1/2 \{ \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \log ( C / ( K_1 + C ) ) \}$$

Forme acide	Amphion ou Zwiterion	Forme basique
$\text{AH}_2^+$	$\text{AH}^{+-}$	$\text{A}^-$
$\text{HOOC} - \text{RCH} - \text{NH}_3^+$	${}^-\text{OOC} - \text{RCH} - \text{NH}_3^+$	${}^-\text{OOC} - \text{RCH} - \text{NH}_2$

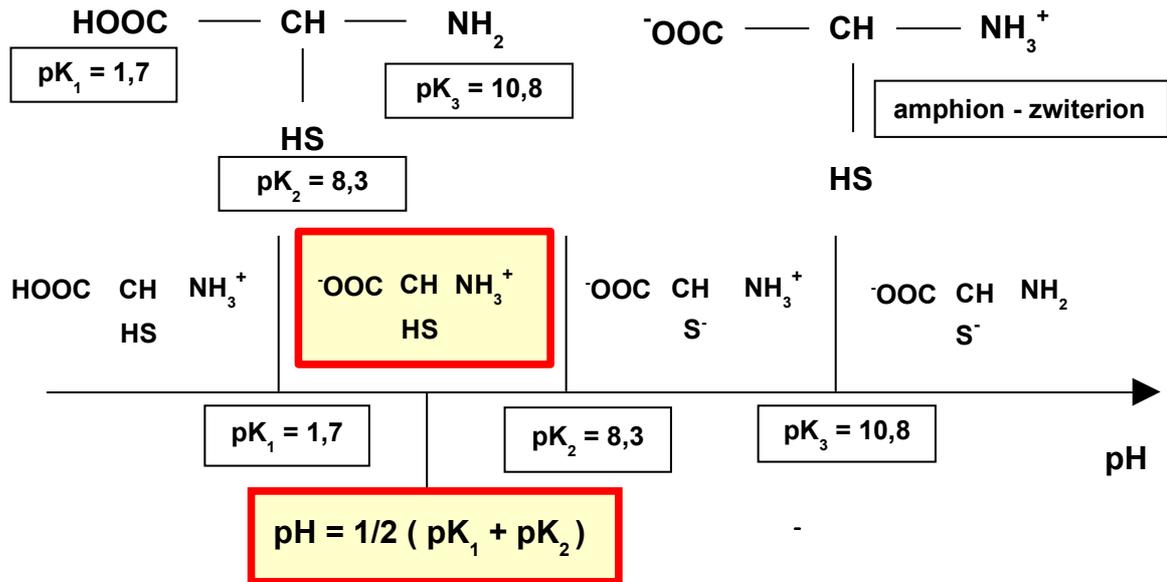
$\text{pK}_1$   $\text{pK}_2$   $\text{pH}$

$1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$

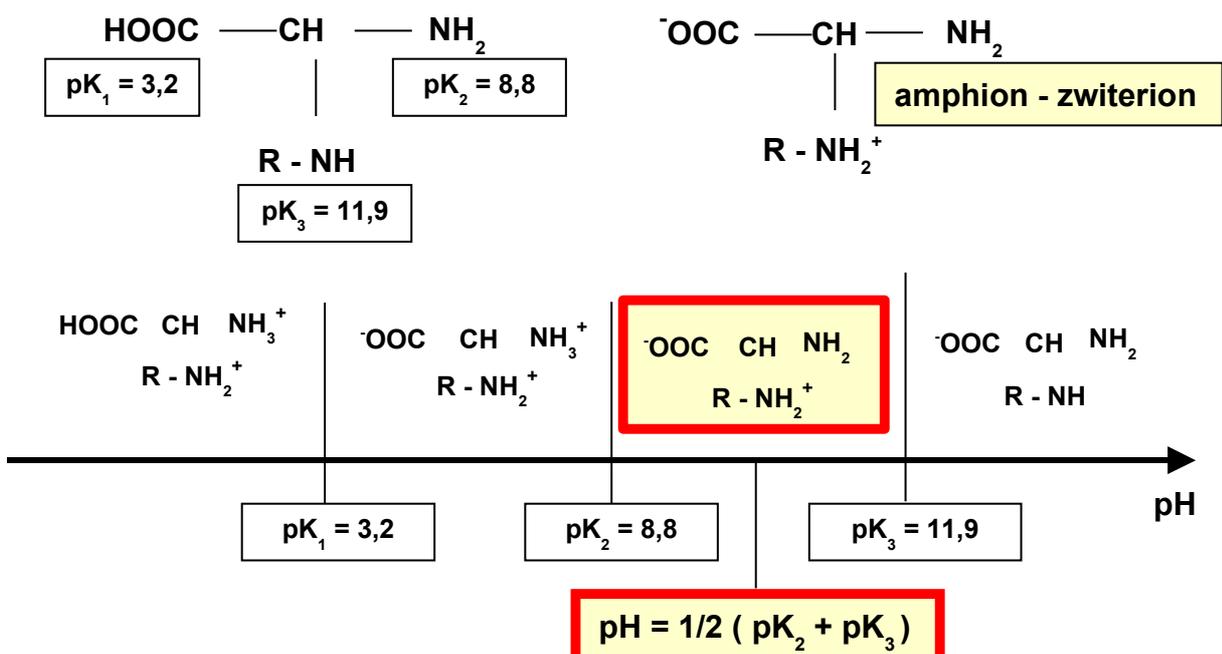
## Exemples d'acides aminés à 3 fonctions acido-basiques :

**Règle :** Le switérion correspond à l'ion formé par réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

\* 2 fonction acides et une fonction basique



\* 2 fonctions basiques et une fonction acide



# Titrages

