

Chapitre 9

Généralités sur les acides et les bases Partie 2/2

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 9.

Généralités sur les acides et les bases

Partie 2/2

- I. Forces des acides et des bases
- II. Distribution des espèces selon le pH
- III. Solutions tampons

I. Forces des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort que le pK_A du couple est faible.

Une base est d'autant plus forte que le pK_A du couple est élevé.

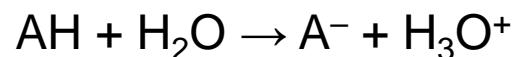
I.1) Acides forts et bases fortes

I.2) Acides faibles et bases faibles

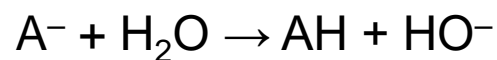
I.3) Echelle d'acidité

I.1) Acides forts et bases fortes

Un acide est dit **fort** en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau se produit de manière quantitative (réaction totale).



Une base est dite **forte** en solution aqueuse si sa réaction avec l'eau se produit de manière quantitative (réaction totale).



Effet nivelant de l'eau

Deux acides forts différents sont totalement convertis en H_3O^+ ; ils n'existent pas dans l'eau.

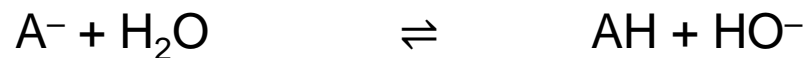
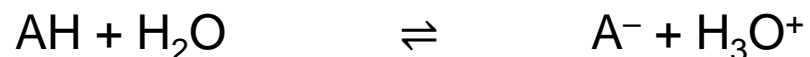
H_3O^+ : **acide le plus fort pouvant exister dans l'eau**. Le comportement de tous les acides forts est identique à celui de H_3O^+ : leurs forces sont nivelées par le solvant eau.

HO^- : **base la plus forte pouvant exister dans l'eau**. Le comportement de toutes les bases fortes est identique à celui de HO^- : leurs forces sont nivelées par le solvant eau.

I.2) Acides faibles et bases faibles

Définition

On appelle acide faible (resp. base faible) tout acide (resp. base) dont la réaction avec l'eau est équilibrée (conduit à un état d'équilibre).

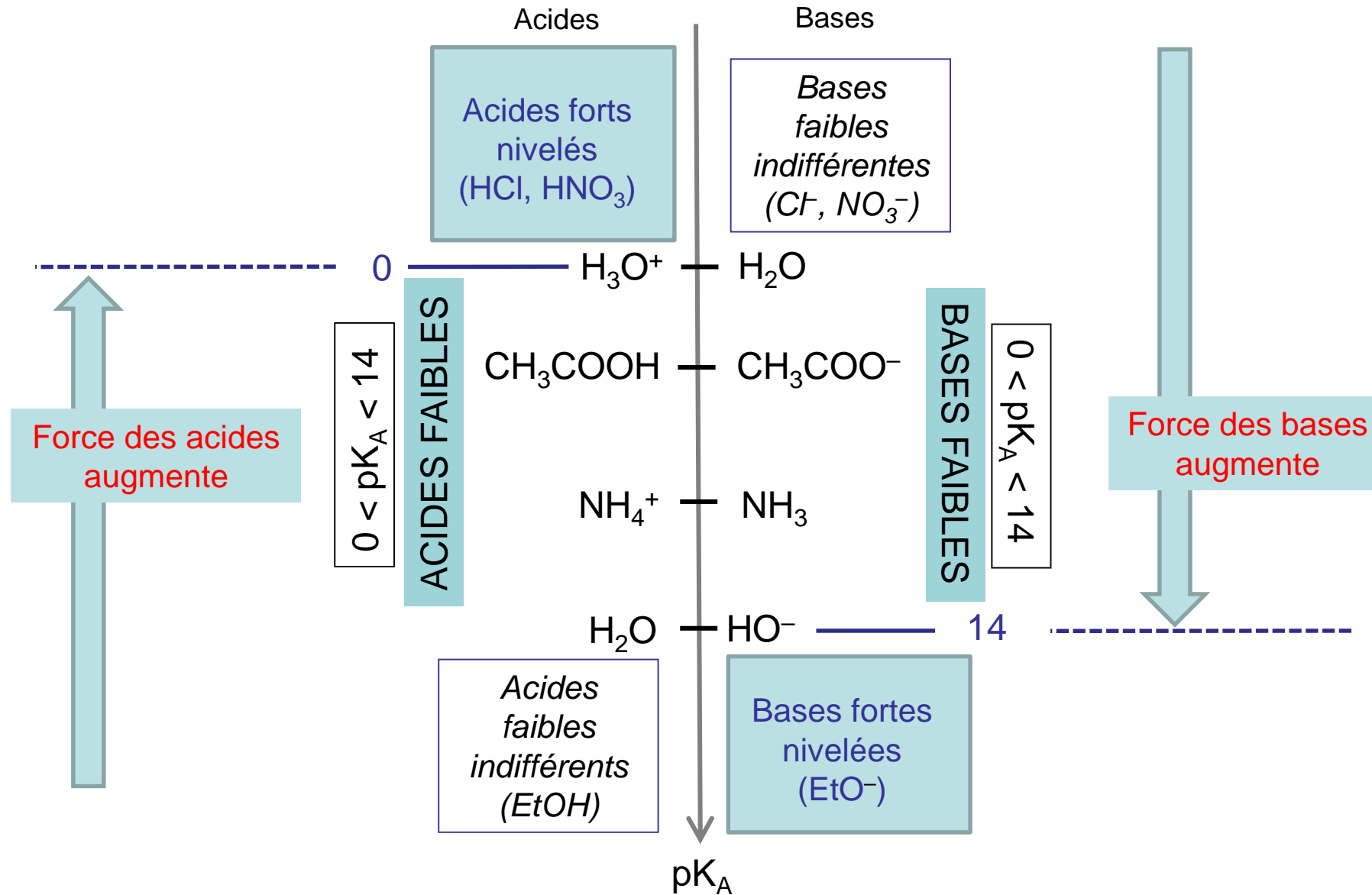


Différenciation de la force des acides et bases faibles par l'eau

Le solvant eau permet de différencier la force de différents acides faibles ou de différentes bases faibles.

→ comparaison des pK_A .

I.3) Echelle d'acidité



II. Distribution des espèces selon le pH

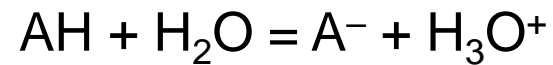
II.1) Relation d'Henderson-Hasselbalch

II.2) Cas d'un couple monoacide faible/monobase faible

II.3) Cas des polyacides/polybases

II.1) Relation de Henderson-Hasselbach

Couple acide faible / base faible AH / A⁻ (0 < pK_A < 14) :



$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\infty} \cdot h}{[\text{AH}]_{\infty}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log ([\text{A}^-]_{\infty} / [\text{AH}]_{\infty})$$

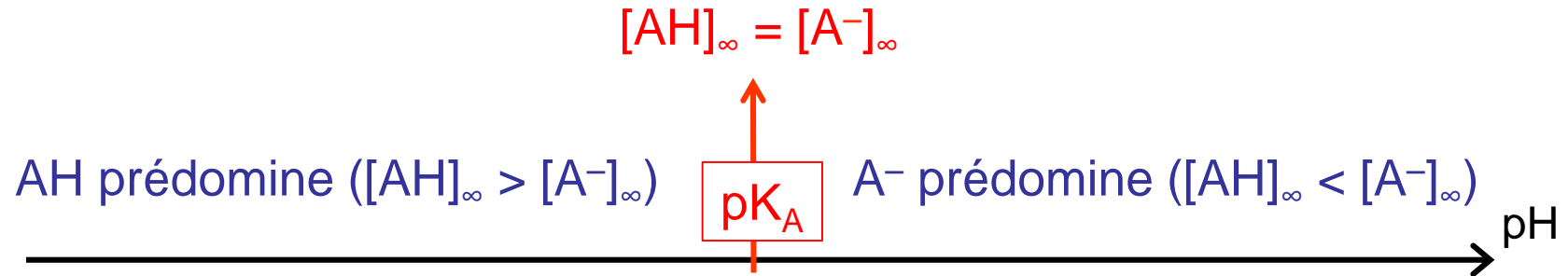
relation de Henderson-Hasselbalch

maths : $\log (a \times b) = \log a + \log b$

II.2) Cas d'un couple monoacide faible / monobase faible

Couple acide faible / base faible AH / A^- : $\text{pH} = \text{pK}_\text{A} + \log ([\text{A}^-]_\infty / [\text{AH}]_\infty)$

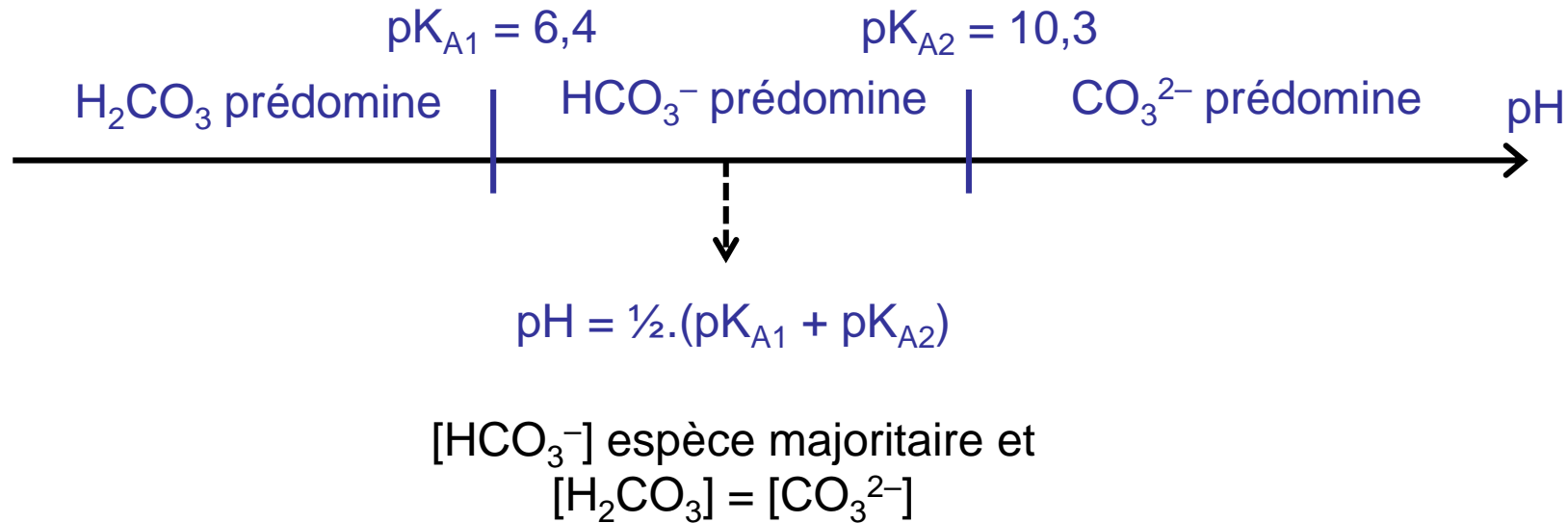
Diagramme de prédominance



II.3) Cas des polyacides/polybases

couples $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (1^{ère} acidité, $\text{pK}_{\text{A}1} = 6,4$) $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}1} + \log ([\text{HCO}_3^-]_{\infty} / [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\infty})$
et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ (2^{ème} acidité, $\text{pK}_{\text{A}2} = 10,3$) $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}2} + \log ([\text{CO}_3^{2-}]_{\infty} / [\text{HCO}_3^-]_{\infty})$

Diagramme de prédominance



III) Solutions tampons

III.1) Définition

III.2) Domaine d'Henderson

VI.1) Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'une solution d'acide fort ou d'une solution de base forte.

Une solution tampon efficace a ce que l'on appelle un pouvoir tampon élevé.

Pouvoir tampon élevé : une dilution importante et un grand ajout de base ou d'acide provoque une faible modification du pH.

La notion de solution tampon est très importante en biologie

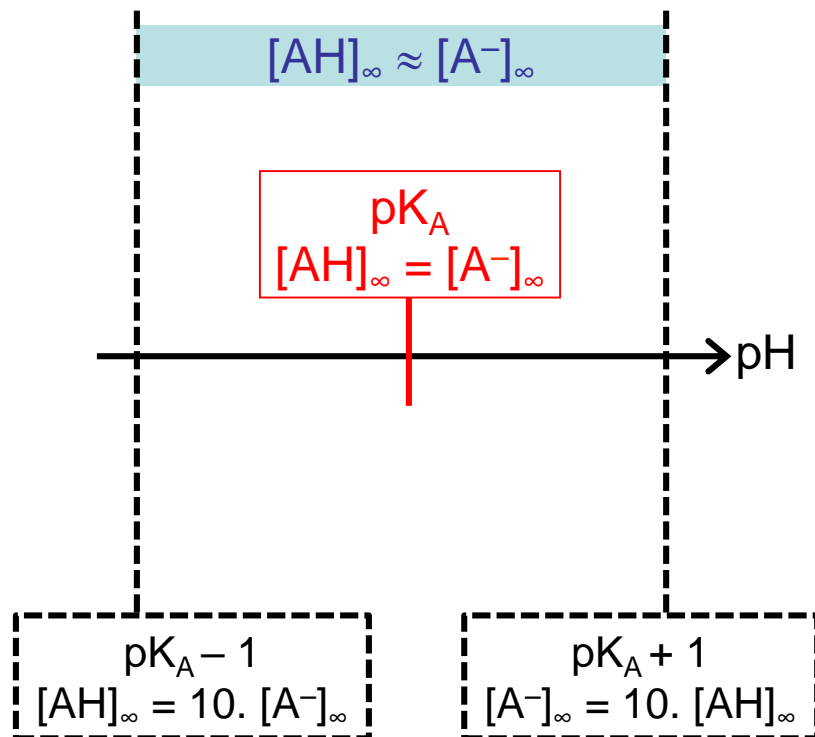
~ le sang a un pouvoir tampon élevé ; le pH du sang reste compris entre 7,38 et 7,42

~ de nombreux composés (cellules, enzymes, etc.) ne peuvent exister que dans une très faible zone de pH

VI.2) Domaine d'Henderson

Le pouvoir tampon maximal est obtenu pour un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base faible conjuguée ($\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple considéré).

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\infty}}{[\text{AH}]_{\infty}} \right)$$



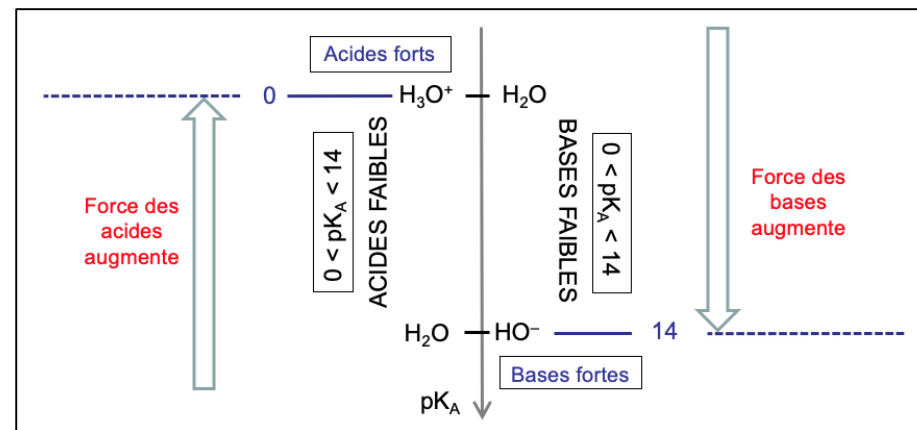
Un mélange d'un acide faible AH et de sa base faible conjuguée A^- a un pouvoir tampon :

- maximum si $\text{pH} = \text{pK}_A$
- important si $\text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1$
- négligeable si le pH n'est pas dans le domaine $\text{pK}_A - 1 / \text{pK}_A + 1$.

L'essentiel

Les acides forts et les bases fortes sont nivelés par l'eau : ils sont totalement (\rightarrow) convertis en H_3O^+ ou HO^- . Leurs acides ou leurs bases conjugués sont dit.e.s indifférent.e.s dans l'eau

Le pK_A d'un couple acide faible/base faible est compris entre 0 et 14. Les acides faibles et les bases faibles sont différenciés par l'eau (\rightleftharpoons). Une échelle d'acidité permet de visualiser la force des divers couples a/b.



La relation de Henderson-Hasselbalch ($\text{pH} = \text{pK}_\text{A} + \log ([\text{A}^-]_\infty / [\text{AH}]_\infty)$) permet d'établir le diagramme de prédominance d'un couple.



Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'une solution d'acide fort ou d'une solution de base forte.

Une solution tampon est un mélange acide faible conjugué /base faible conjuguée tel que le pH ne diffère pas de plus de 1 unité du pK_A , le pouvoir tampon étant d'autant plus important que le pH est proche du pK_A .

Exercices

Exercice 1. On considère les 2 couples acide-base suivants : couple acide formique HCO_2H / ion formiate HCO_2^- de $\text{pK}_{\text{A}1} = 3,8$ et couple acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ / ion acétate CH_3CO_2^- de $\text{pK}_{\text{A}2} = 4,8$ à 25°C

- A. Les acides formique et acétique sont deux acides faibles.
- B. L'acide formique est plus fort que l'acide acétique.
- C. Les ions formiate et acétate sont deux bases faibles.
- D. L'ion formiate est une base plus forte que l'ion acétate.

Exercice 2. On considère un acide faible HA.

A quelle équation la constante d'acidité K_{A} du couple HA/A^- est-elle associée ?

- A. $\text{HA} + \text{A}^- = \text{A}^- + \text{HA}$
- B. $\text{HA} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- D. $\text{HA} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Exercices

Exercice 3. On considère une solution équimolaire d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^- (solution A) et une solution B dans laquelle $[HA] = 10 \times [A^-]$. La solution A a un pH de 5,4

- A. Le pK_A du couple HA/A^- vaut 5,4
- B. Le pH de la solution B vaut 5,4
- C. Le pH de la solution B vaut 4,4
- D. Le pH de la solution B vaut 6,4

Exercice 4. L'acide phosphorique H_3PO_4 est un tri-acide qui en solution aqueuse se dissocie en divers ions selon le pH. Les pK_A des trois acidités valent à $25^\circ C$ $pK_{A1}=2,1$; $pK_{A2}=7,2$; $pK_{A3}=12,0$.

- A. Les ions évoqués sont les ions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .
- B. Les ions évoqués sont tous des ions amphotères.
- C. pK_{A2} correspond au pK_A du couple $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$.
- D. H_3PO_4 est un acide fort et PO_4^{3-} est une base faible.

Exercice 5. On reprend le cas de l'acide phosphorique. Etablir son diagramme de prédominance entre pH=0 et pH=14.

Le sang (pH $\approx 7,4$) est un tampon complexe, utilisant entre autres pour ses propriétés tampons un des couples de l'acide phosphorique. Identifier ce couple. Quel est l'espèce prédominante à pH = 7,4 parmi toutes les espèces impliquées dans les couples de l'acide phosphorique?

Exercices

Exercice 6. On souhaite obtenir une solution tampon de pH 4 avec le pouvoir tampon le plus élevé possible. Quel couple utilise-t-on?

- A. CH_3COOH et sa base conjuguée CH_3COO^- ($\text{pK}_\text{A} = 4,8$)
- B. NH_4^+ et sa base conjuguée NH_3 ($\text{pK}_\text{A} = 9,2$)
- C. HCOOH et sa base conjuguée HCOO^- ($\text{pK}_\text{A} = 3,7$)
- D. H_2CO_3 et sa base conjuguée HCO_3^- ($\text{pK}_\text{A} = 6,4$)

Exercice 7. Dans une solution aqueuse donnée, les 3 espèces présentes en quantité notable sont l'ion acétate CH_3COO^- , l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion ammonium NH_4^+

Donner l'intervalle à l'intérieur duquel le pH de la solution se situe.

Données :

- $\text{pK}_\text{A} = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
- $\text{pK}_\text{A}' = 4,8$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
- $\text{pK}_{\text{A}1} = 6,4$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = 10,3$ pour les couples de l'acide carbonique H_2CO_3

Exercices (correction)

Exercice 1. Items A, B, C

$$0 < \text{pK}_{\text{A}1} < \text{pK}_{\text{A}2} < 14$$

Les acides formique et acétique sont deux acides faibles, et l'acide formique est plus fort ($\text{pK}_{\text{A}1}$ plus petit) que l'acide acétique.

Les ions formiate et acétate sont deux bases faibles, mais l'ion formiate est une base plus faible ($\text{pK}_{\text{A}1}$ plus petit) que l'ion acétate.

Exercice 2. Item C

Exercice 3. Items A et C

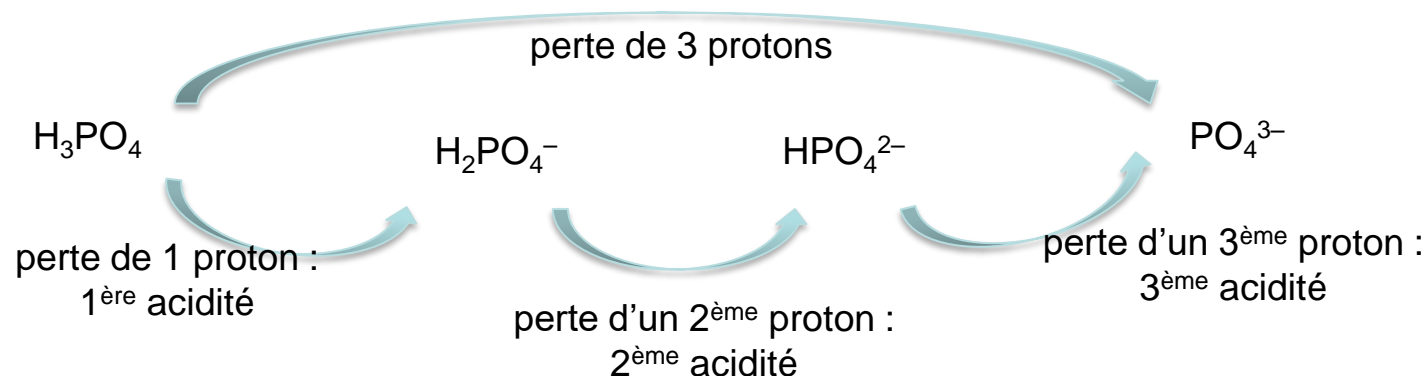
D'après la relation de Henderson-Hasselbalch ($\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}} + \log ([\text{A}^-]_{\infty}/[\text{AH}]_{\infty})$), on sait que le pH est égal au pK_{A} d'un couple lorsque $[\text{A}^-]_{\infty} = [\text{AH}]_{\infty}$ (car $\log 1 = 0$)

Equimolaire (même quantité en mol) \sim même concentration molaire $\sim \text{pH}_{\text{solA}} = \text{pK}_{\text{A}}$ donc $\text{pK}_{\text{A}} = 5,4$

Si $[\text{HA}] = 10 \times [\text{A}^-]$, $[\text{A}^-]_{\infty}/[\text{AH}]_{\infty} = 0,1 = 10^{-1}$ donc $\text{pH}_{\text{solB}} = \text{pK}_{\text{A}} - 1 = 4,4$

Exercices (correction)

Exercice 4. H_3PO_4 étant un tri-acide:

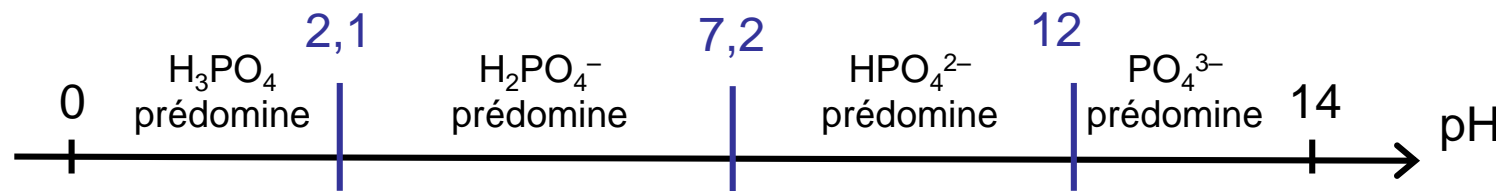


items A et C corrects.

B- seuls H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} sont amphotères, PO_4^{3-} est une tri-base.

D- PO_4^{3-} est une bien une base faible ($\text{pK}_{\text{A}3} = \text{pK}_{\text{A}} (\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) < 14$) mais H_3PO_4 est un acide faible ($\text{pK}_{\text{A}1} = \text{pK}_{\text{A}} (\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) > 0$).

Exercice 5. D'après ce qui précède :

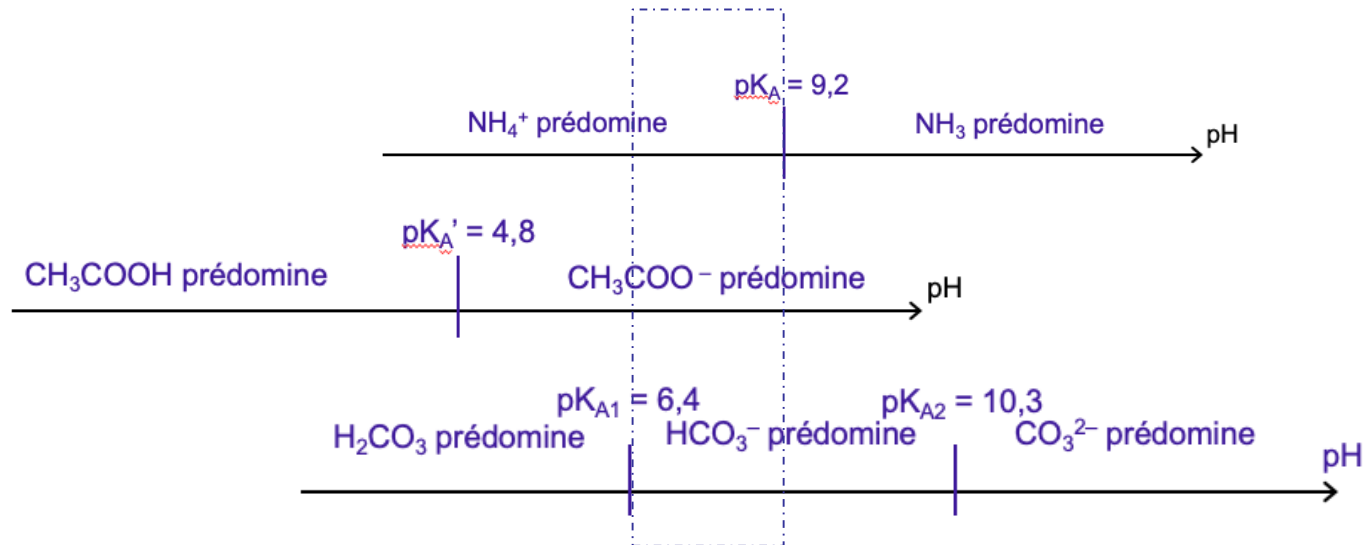


Seul le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ peut participer au tampon du sang (seul couple pour lequel le pH du sang (7,4) ne diffère pas de plus de 1 unité du pK_{A}).
A pH = 7,4 c'est HPO_4^{2-} qui prédomine.

Exercices (correction)

Exercice 6. Le couple « C. » ($pK_A = 3,7$) car à $pH = 4$, le pouvoir tampon est le plus élevé ($pH - pK_A = 0,3$ est minimal). L'utilisation du couple « A. » donnerait une solution tampon certes, mais au pouvoir tampon moins élevé faible ($pH - pK_A = 0,8$). On ne peut pas utiliser les couples « B. » et « D. » pour réaliser un tampon de $pH = 4$.

Exercice 7. Pour avoir uniquement ces 3 espèces présentes en quantité notable, il faut être dans une zone où tous les 3 prédominent (c'est à dire que $[NH_4^+] > [NH_3]$ **et** que $[CH_3COO^-] > [CH_3COOH]$ **et** que $[HCO_3^-] > [H_2CO_3]$ et $[CO_3^{2-}]$). Il suffit d'établir tous les diagrammes de prédominance et de les « superposer ».



Zone de
prédominance
commune

Conclusion : $6,4 < pH < 9,2$

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.