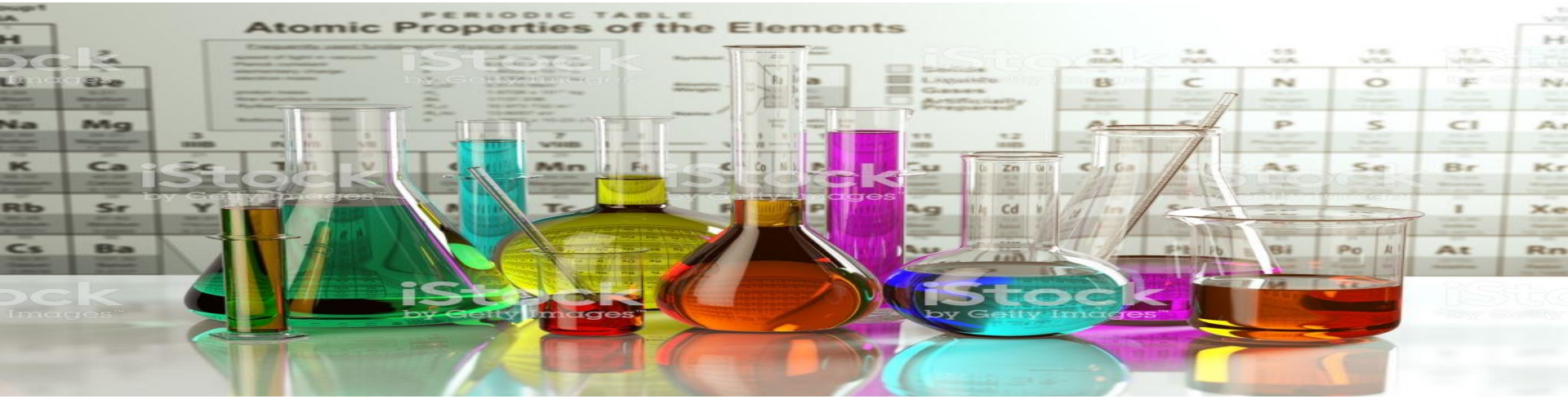
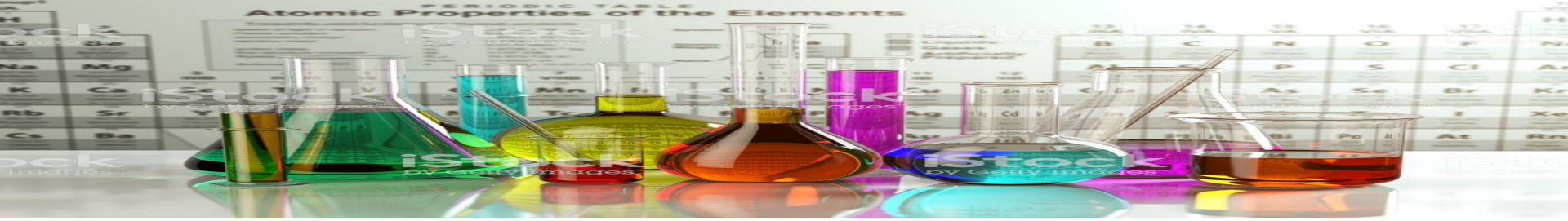
المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية والتكوين المهني
والتعليم العالي والبحث العلمي

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation
Casablanca-Settat

Réactions acido-basiques



Présenté par: Pr. A. Azzeddine



Sommaire

- Les principes théories des acides et des bases.
- Les constantes d’équilibres des réactions acide/base.
- Classement des couples acide/base et évolution d’une réaction acido-basique.
- Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.
- Solution tompon

Les principes théories des acides et des bases.

Selon la **théorie d'Arrhenius**:

Un **acide** est une substance qui, lorsque mise en solution aqueuse, libère des **ions hydrogène** (H+)(H+).

Un acide doit donc toujours contenir de l'hydrogène comme source d'ions H^+.

Une **base** est une substance qui, lorsque mise en solution aqueuse, libère des **ions hydroxyde** (OH−)(OH−).

Une base doit donc renfermer des ions hydroxyde OH^-

Selon la **théorie d'Arrhenius**:

- Un acide HA est une substance qui, en solution aqueuse, fournit, lors de son équilibre de dissociation, des protons H^+ :

$$HA \xrightarrow{H_2O} A_{aq}^- + H_{aq}^+$$

- Une base BOH est une substance qui, dans les mêmes conditions, fournit des ions OH^-

$$BOH \xrightarrow{H_2O} B^+_{aq} + OH^-_{aq}$$

Limites de la définition d'Arrhenius

Certains composés comme l'ammoniac ou les amines, qui ne possèdent pas de groupe hydroxyle peuvent former des solutions basiques dans l'eau.

$NH_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+{}_{aq} + OH^-{}_{aq}$

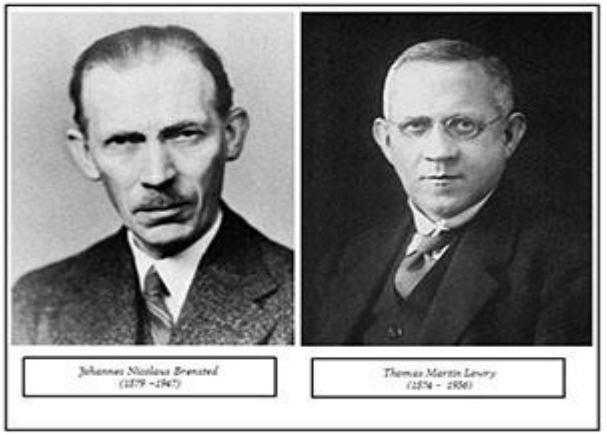
$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Le cation H^+ ne peut pas exister à l'état libre en solution aqueuse.

La théorie d'Arrhenius considère l'eau comme seul solvant des réactions acide-base alors que d'autres solvants sont possibles

Les principes théories des acides et des bases.

Selon BrØnsted-Lowry :



Un acide est une substance qui peut céder un ion H^+ (donneur de proton).

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Une base est une substance qui peut accepter un ion H^+ (accepteur de proton)

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$$

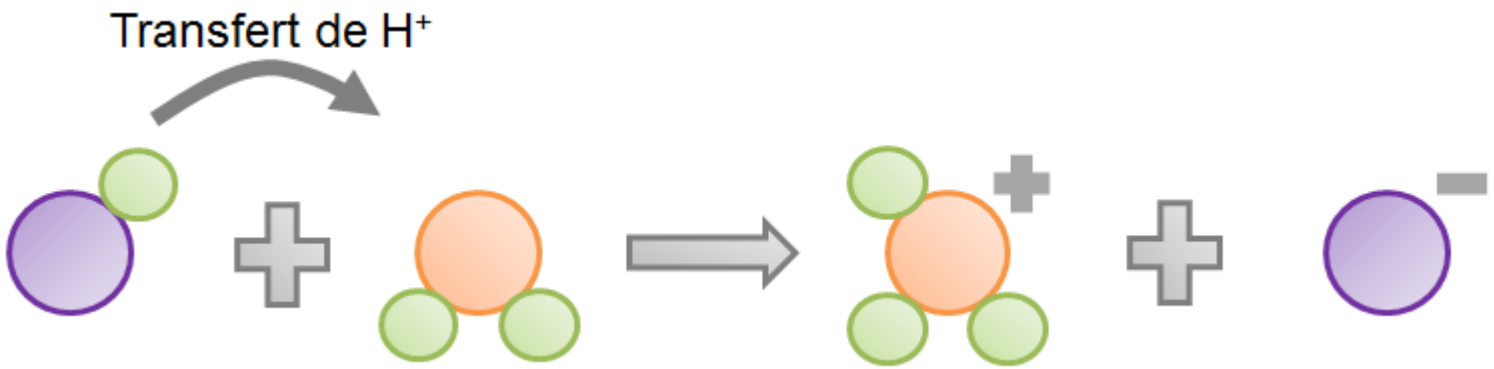
Réaction entre l'ammoniac et l'eau selon la théorie de BrØnsted-Lowry :

Paire acide-base conjuguée

$NH_{3(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$NH_4^+{}_{(aq)}$	$OH^-{}_{(aq)}$
Base	Acide	Acide conjugué	Base conjuguée

Paire base-acide conjugué

Réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau selon la théorie de BrØnsted-Lowry :



Paire acide-base conjuguée

$HCl_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_3O^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
Acide	**Base**	**Acide conjugué**	**Base conjuguée**

Paire base-acide conjugué

Polyacide : espèce susceptible de protoner plusieurs molécules d'eau.

$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$

$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$

$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+$

$H_2PO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$

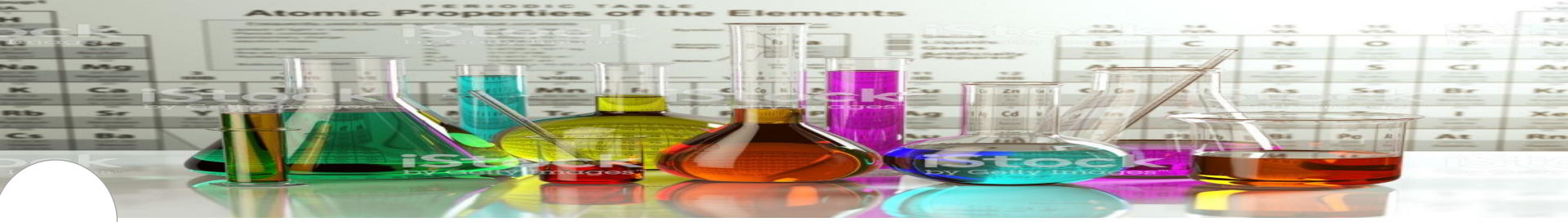
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+$

$H_2PO_4^-$ *et* HPO_4^{2-} *jouent le rôle d'un acide et d'une base :* ***ampholytes***

Polybase : espèce susceptible de déprotoner plusieurs molécules d 'eau.

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_2 + OH^- + H_2O$



Couples acide / base dans l'eau

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

- A tout acide, correspond une base
- L'acide et la base correspondante sont dits conjugués
- Ils forment un couple acide / base noté AH / A-

Un couple AH/A- est aussi représenté par le schéma formel : $AH \rightleftarrows A^- + H^+$

Exemples : HNO_2 / NO_2^- , NH_4^+ / NH_3

(1) $HNO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_2^- + H_3O^+$

(2) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

Exemple :

L'eau est ampholyte

- **L'eau est la base conjuguée de l'ion hydronium**
  - $H_3O^+ : H_3O^+ = H^+ + H_2O$
    - couple H_3O^+ / H_2O
- **L'eau est l'acide conjuguée l'ion hydroxyde**
  - $H_2O = H^+ + OH^-$
    - couple H_3O^+ / H_2O

les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre :

$$2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

Cet équilibre est appelé équilibre d'autoprotolyse
Il est caractérisé par la constante d'équilibre Ke

La relation traduisant cet équilibre est : $K_e = \frac{a(H_3O^+).a(OH^-)}{a^2(H_2O)}$

pour les solutions diluées: a = 1, $a(H_3O^+) = \frac{[H_3O^+]}{c_0}$ et $a(OH^-) = \frac{[OH^-]}{c_0}$

soit donc : $K_e = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{1.c_0^2}$

Ou, plus simplement, en exprimant les concentrations en mol/l :

$$K_e(T) = [H_3O^+].[OH^-]$$

Ke, appelée produit ionique, ne dépend que de la température à T= 25°C, Ke = 10^{-14}

On définit également pKe par : $pK_e = -\log K_e$

où **Ke = 10^{-pKe}** à T= 25°C : pKe = 14

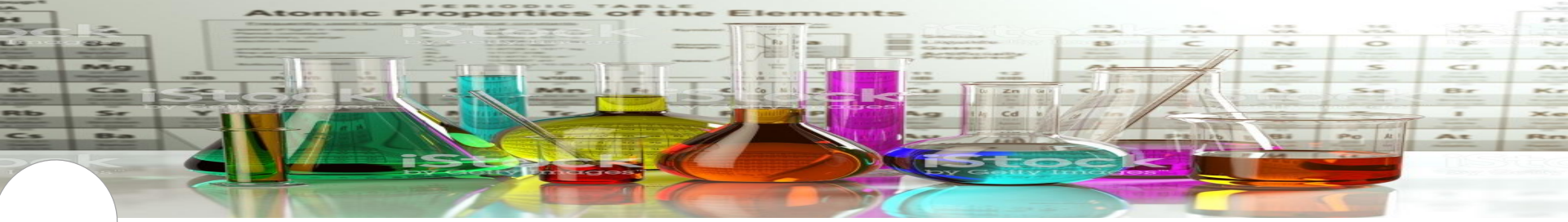
Définition

On appelle **constante d'acidité d'un couple acide/ base en solution aqueuse**, la constante d'équilibre, notée K_A, associée à l'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide *A* du couple *A*(aq)/*B*(aq). Cette équation d'écrit :

$$A(aq) + H_2O(l) = B(aq) + H_3O^+(aq)$$

La constante d'acidité a donc comme expression :

$$K_A = \frac{[B]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[A]_{éq}}$$



Constante d'acidité des couples HA/A :

Pour la réaction acido-basique, d'équation : **$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$**

En solution aqueuse diluée, la relation à l'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{a(H_3O^+).a(A^-)}{a(AH)}$$

Soit plus simplement, en exprimant les concentrations en mol/l

$$K_A = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]}$$

La constant K_A est appelée constante d'acidité du couple HA/A^-. On définit également :

$$pK_A = -\log K_A$$

soit $K_A = 10^{-pKA}$, K_A et pK_A ne dépendent que de la température.

Pour la réaction acido-basique, d'équation : $A^- + H_2O = HA + HO^-$

la relation à l'équilibre s'écrit en exprimant les concentrations en mol/l :

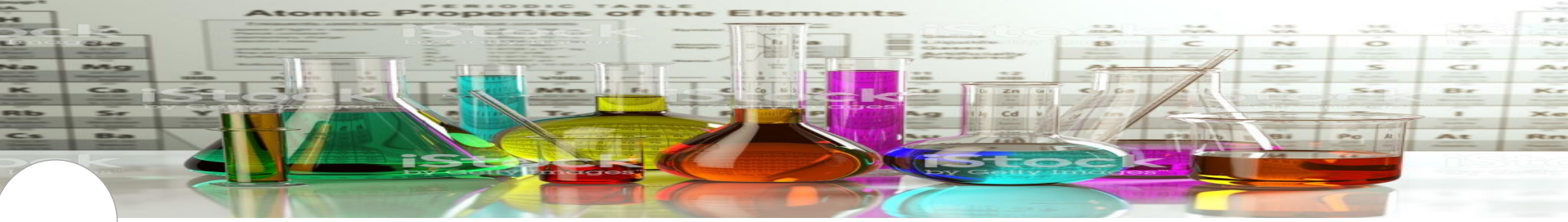
$$K_B = \frac{[HA].[HO^-]}{[A^-]}$$

K_B n'est pas indépendante de K_A ;en effet, pour un couple acide – base donné :

$$K_A.K_B = (\frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]}).(\frac{[HA].[HO^-]}{[A^-]}) = [H_3O^+].[HO^-]$$

soit : $K_B.\ K_A=[H_3O^+].[HO^-] = Ke\ (T)$ **d'où :** $pK_A + pk_B = pKe$

un couple acide – base peut donc être caractérisé par la seule constante d'acidité K_A ou par le pK_A correspondant



❑ Constante d'acidité des couples du solvant eau

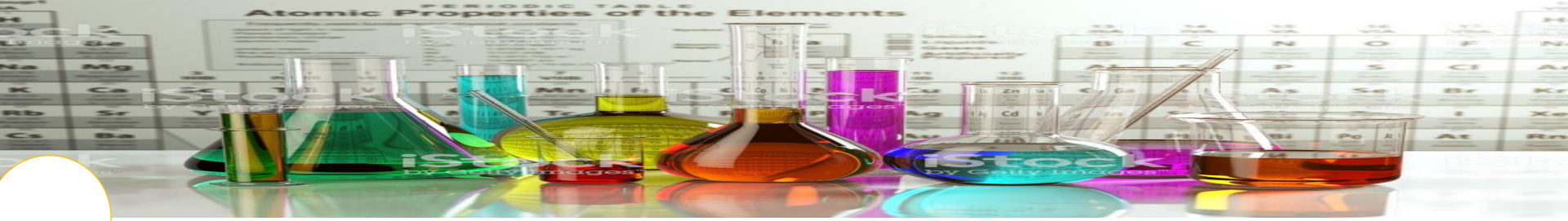
➢ **Pour le couple H_3O^+/H_2O :** $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$

$K_A = [H_3O^+] / [H_3O^+] = 1$ et $pK_A = 0$ quelle que soit la température.

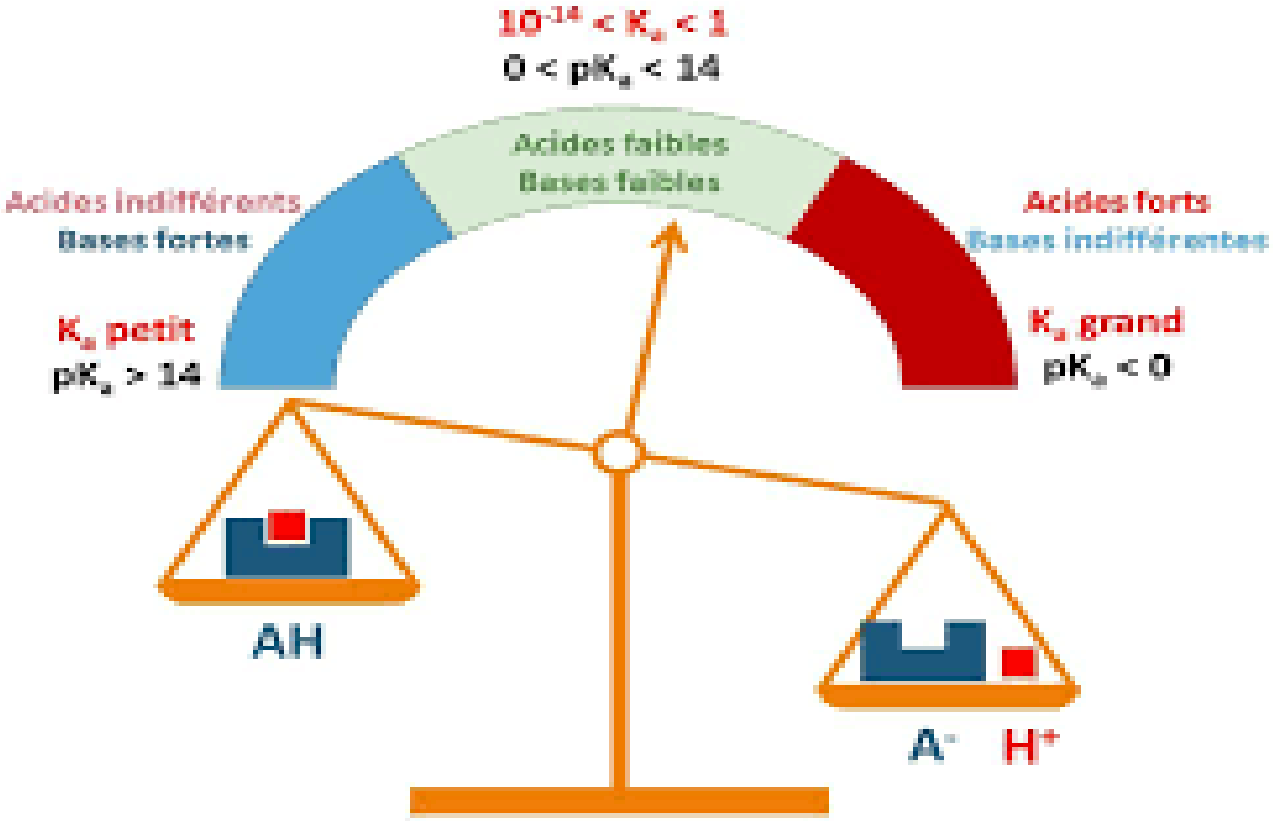
➢ **Pour le couple H_2O / HO^- :** $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$

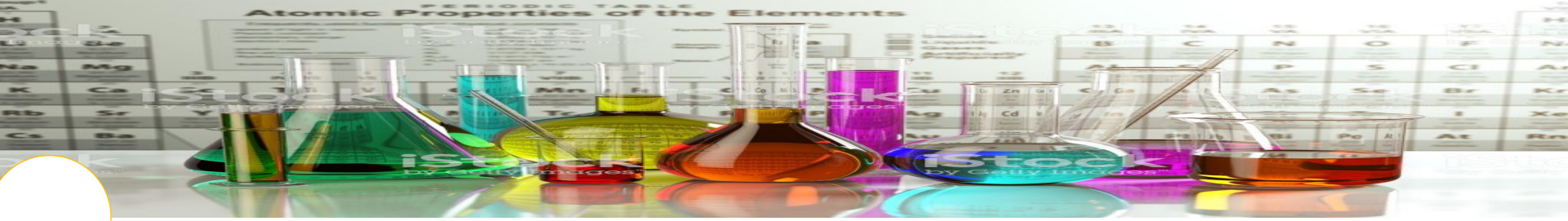
$K_A = [H_3O^+].[HO^-] = Ke$ soit $pK_A = pKe = 14$ à 25°C

A 25°C : $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0,0$ et $pk_B(H_2O / HO^-) = 14$



Classement des couples acide/base et évolution d'une réaction acido-basique.





Classement des couples acide/base et évolution d'une réaction acido-basique.

Variation de pK_A et/ou K_A en rapport avec la force d'acidité et/ou de basicité

Exemple:

Nom du couple acide/base	Formule	PKa	Ka
Hydronium/eau	H_3O^+/H_2O	0	1
trichloroéthanoïque/trichloroéthanoate	CCl_3COOH/CCl_3COO^-	0,7	0.19
acideiodique/iodate	HIO_3/IO_3^-	0,8	0.15
dichloroéthanoïque/dichloroéthanoate	$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$	1,26	0.05
fluoroéthanoïque/fluoroéthanoate	CH_2FCOOH/CH_2FCOO^-	2,57	0.0027
chloroéthanoïque/chloroéthanoate	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	2,86	0.0014
bromoéthanoïque/bromoéthanoate	$CH_2BrCOOH/CH_2BrCOO^-$	2.90	0.0012
Acide lactique/lactate	$CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-$	3,08	0.0008
Acide nitreux/nitrite	HNO_2/NO_2^-	3,14	0.00072

Classement des couples acide/base et évolution d'une réaction acido-basique.

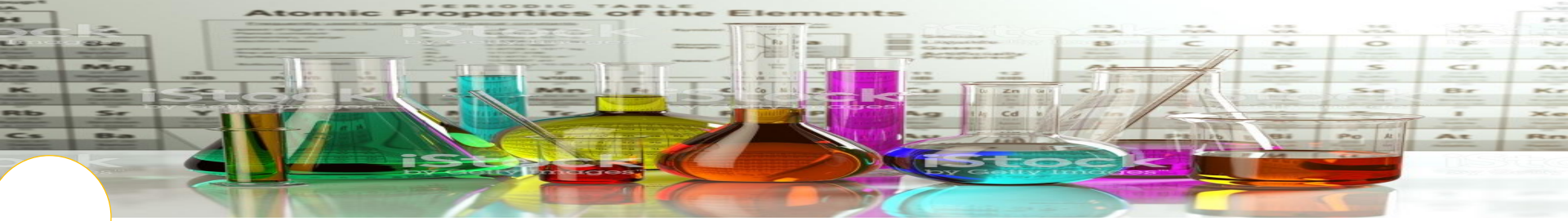
On s'appuie sur les valeurs des grandeurs Ka et pKa pour classer les couples acide-base entre eux :

Plus l'acide est fort, plus la réaction : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ se fait facilement, au détriment de la réaction inverse.

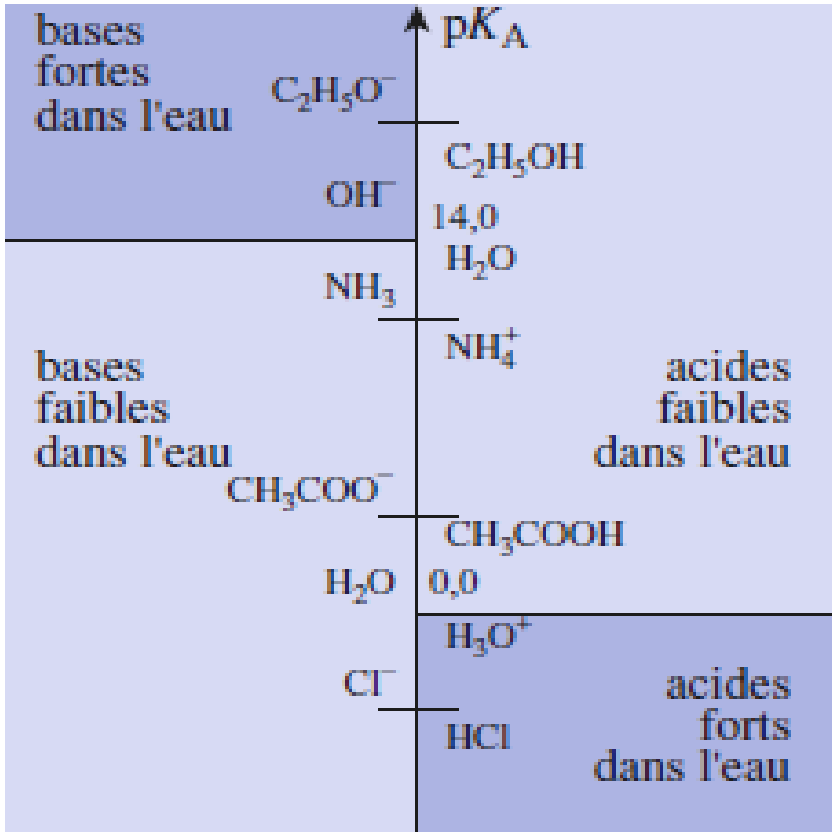
Par conséquent, un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité Ka est plus grande donc son pKa plus petit.

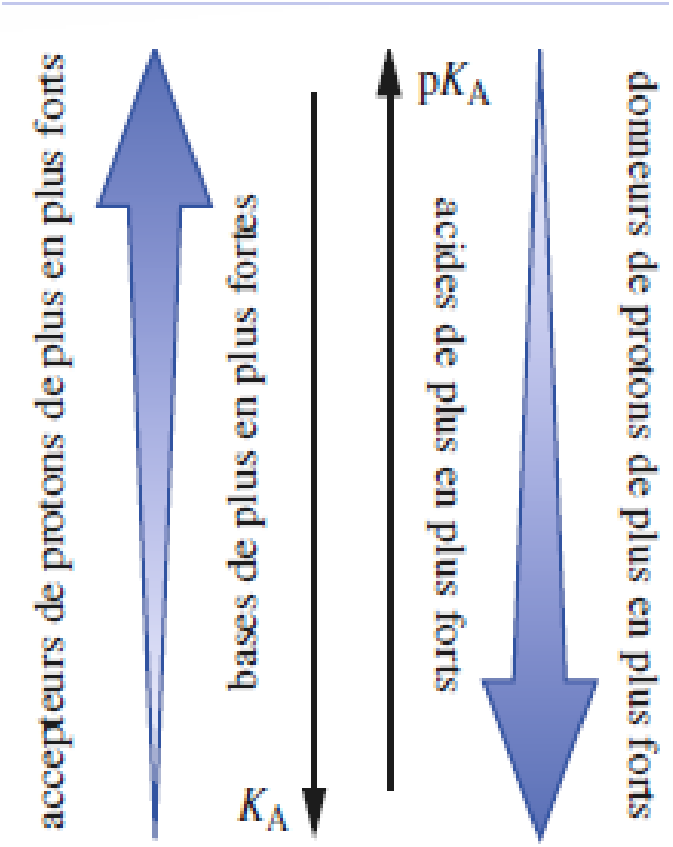
Par définition un acide fort est un acide plus fort que H_3O^+. Comme le couple (H_3O^+/H_2O) a un pKa égal à 0, un acide fort aura un pKa négatif.

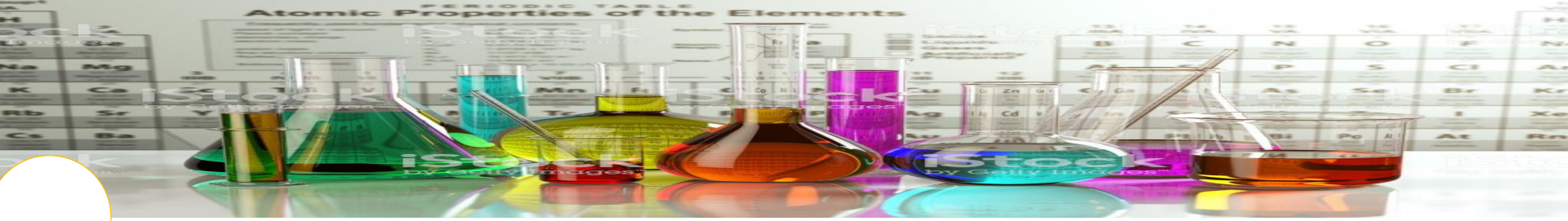
Par définition, un acide faible est un acide moins fort que H_3O^+. Comme le couple (H_3O^+/H_2O) a un pKa égal à 0, un acide faible aura un pKa positif.



Classement des couples acide/base et évolution d'une réaction acido-basique.







Evolution d'une reaction acido-basique

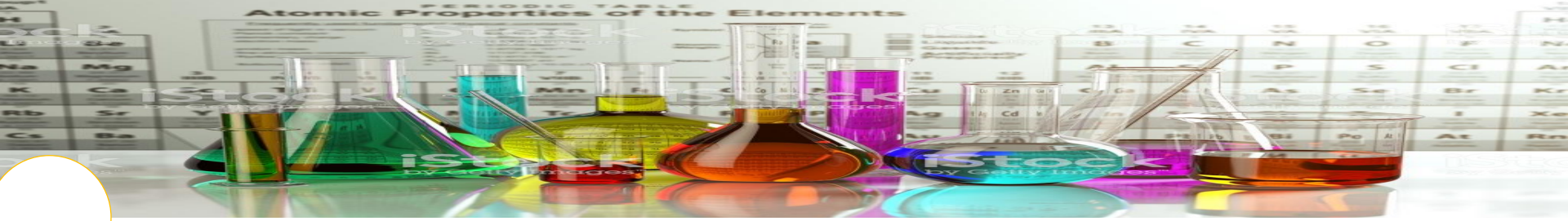
Acide 1 + base 2 = acide 2 + base 1

Sa constante K^0 peut s'exprimer en fonction des constantes d'acidité des deux couples acide1/base1 et acide2/base2 mis en jeu compte tenu des relations vérifiées à l'équilibre :

$$K^0 = \frac{[base1].[acide2]}{[acide1].[base2]} = \frac{[base1].[H_3O^+]}{[acide1]} \cdot \frac{[acide2]}{[H_3O^+].[base2]}$$

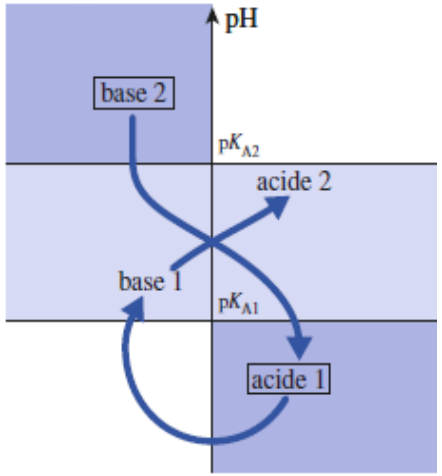
Soit $$K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pk_{A2} - pk_{A1})}$$

Le caractère favorable ($K^0>1$) ou non ($K^0<1$) de la réaction peut être visualisé à l'aide de représentations graphiques



Classement des couples acide/base et évolution d'une réaction acido-basique.

❖ **Dans le premier cas :** $K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pk_{A2} - pk_{A1})} \succ 1$



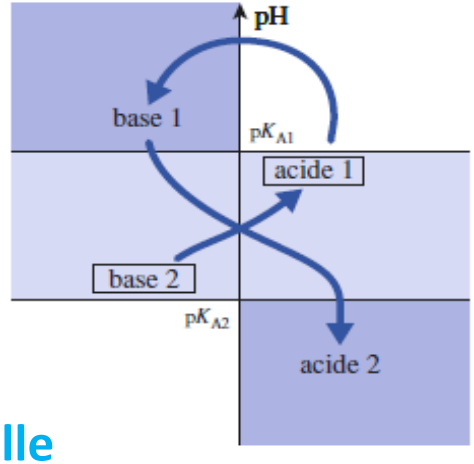
La réaction est favorable dans le sens :

base 2 + Acide 1 → base 1 + acide 2

Si l'écart des pK_A est suffisant, **$pK_{A2} - pK_{A1} \geq 4$;**

soit $K^0 > 10^4$: la réaction peut être considérée totale.

❖ **Dans le deuxième cas :** $K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pk_{A2} - pk_{A1})} \prec 1$

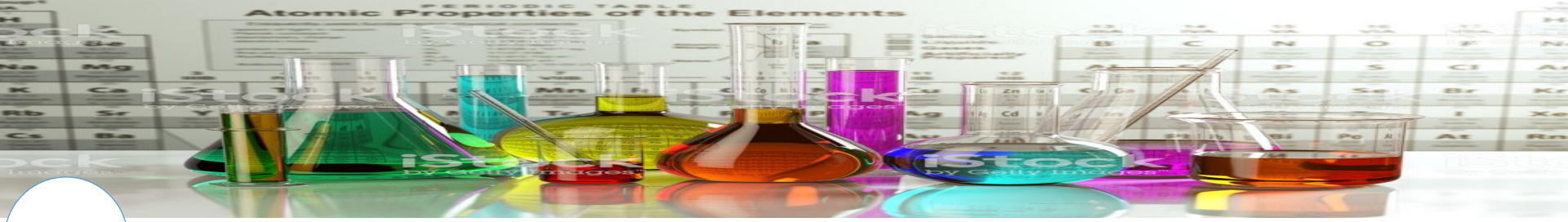


la réaction est défavorable dans le sens :

base 2 + Acide 1 →base 1 + acide 2

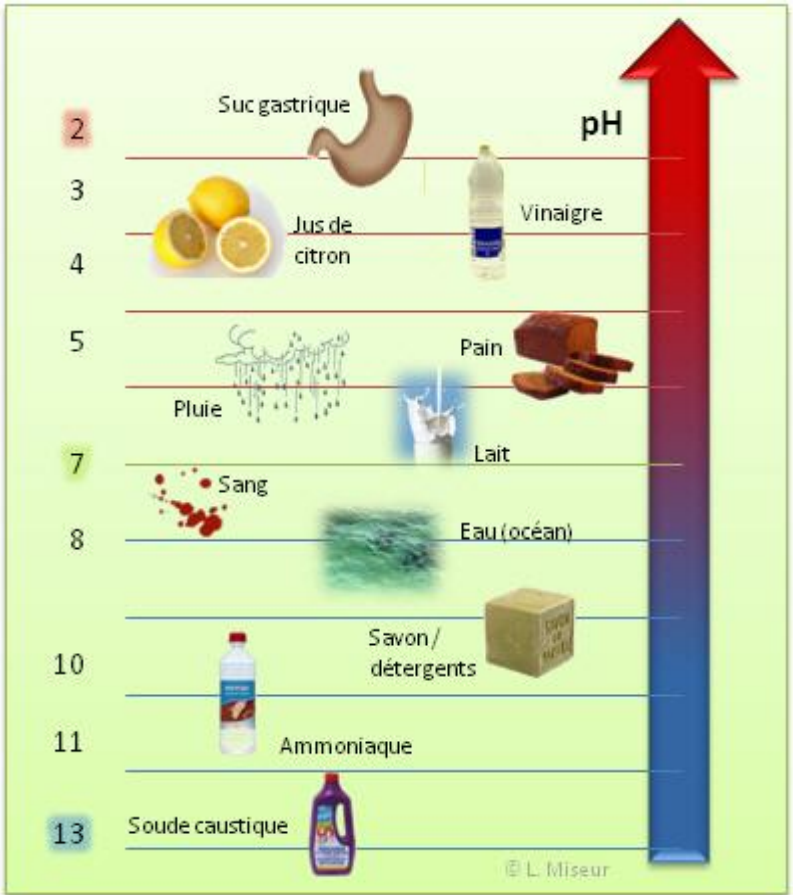
Si l'écart des pK_A est suffisant, **$pK_{A1} - pK_{A2} \geq 4$;**

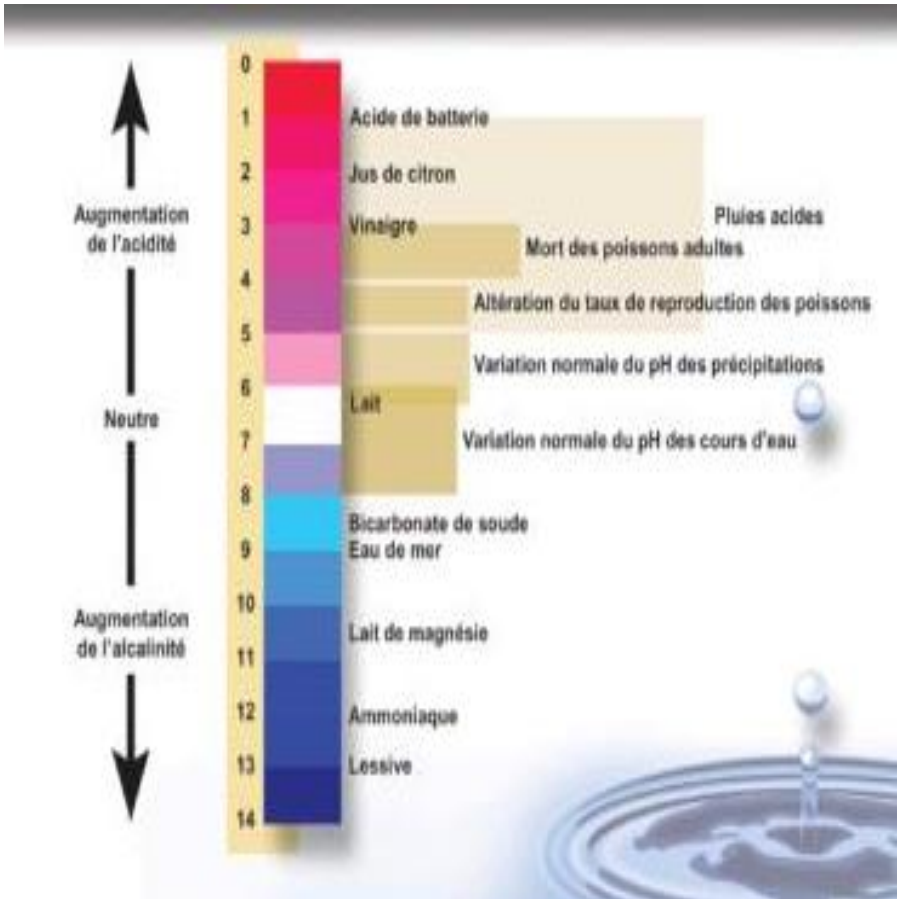
soit $K^0 \leq 10^{-4}$: la réaction peut être considérée comme nulle

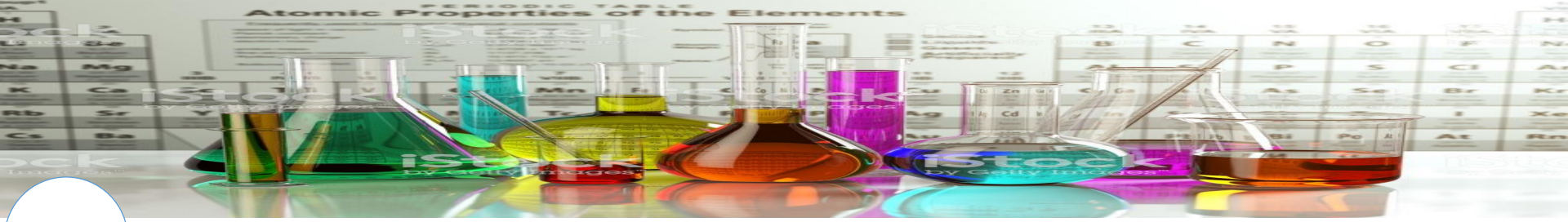


Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

❖ Définition du pH : **Le pH est une grandeur qui va donner une information sur la comparaison entre les concentrations des ions H_3O^+ et HO^- .**







Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

$[H_3O^+] > [HO^-]$	• l'acide conjugué de l'eau est en proportion plus importante que la base conjuguée de l'eau • Solution dite acide
$[H_3O^+] < [HO^-]$	• la base conjuguée de l'eau est en proportion plus importante que l'acide conjugué de l'eau • Solution dite basique
$[H_3O^+] = [HO^-]$	• la base conjuguée de l'eau est en proportion égale à l'acide conjugué de l'eau. D'après l'autoprotolyse de l'eau : $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ mol.L^{-1} • Solution dite neutre

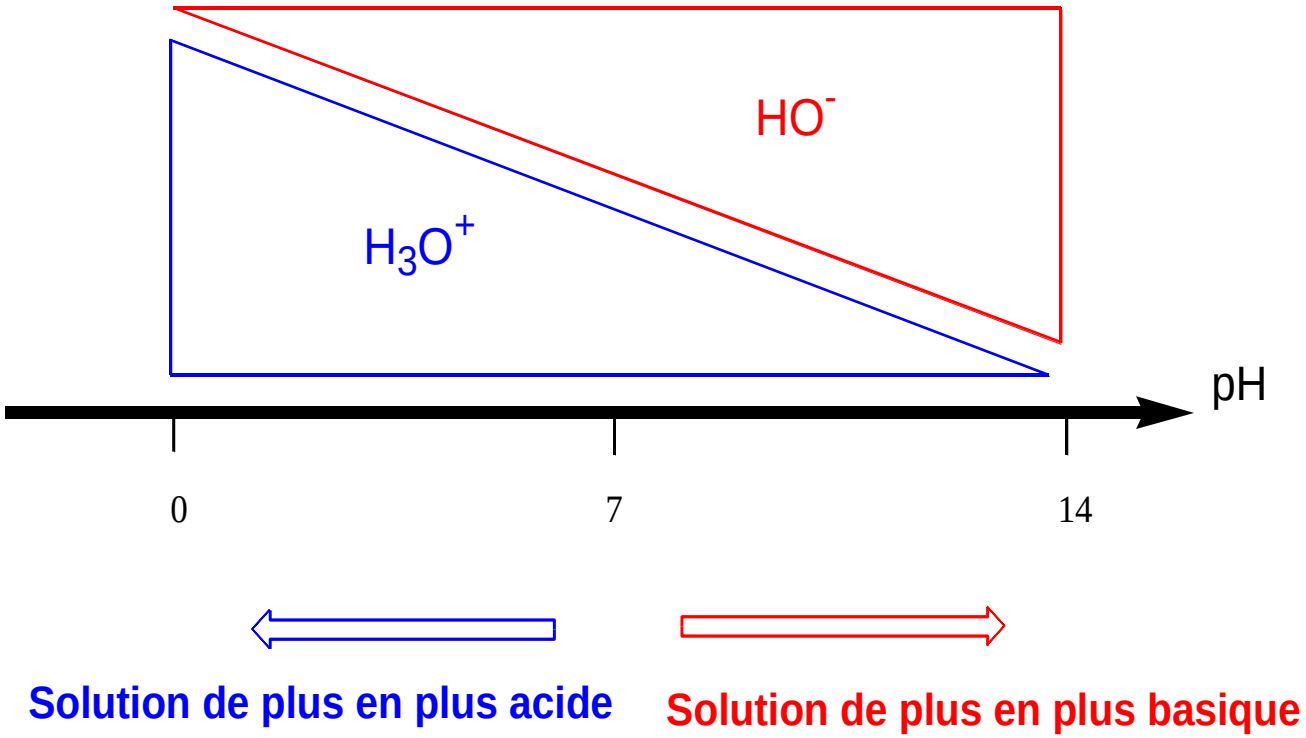
Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

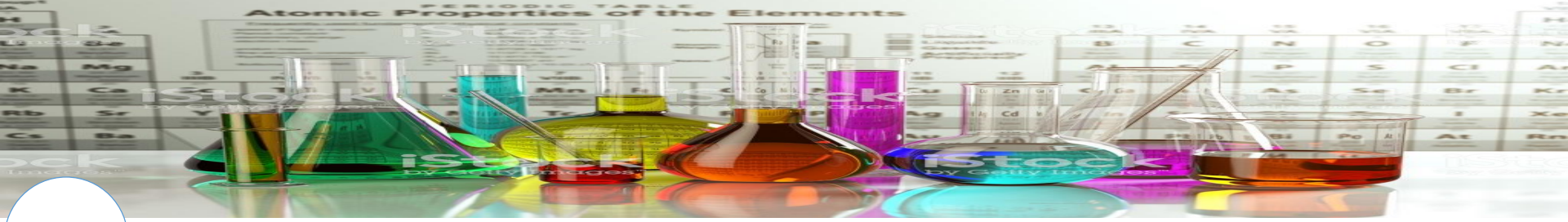
$$pH = - \log[H_3O^+]$$

solutions neutres	• $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ mol.L^{-1} • **pH = 7,0**
solutions acides	• $[H_3O^+] > 10^{-7}$ mol.L^{-1} > $[HO^-]$ • **pH < 7,0**
solutions basiques	$[HO^-] > 10^{-7}$ mol.L^{-1} > $[H_3O^+]$ • **pH > 7,0**

$$0 \leq pH \leq 14$$

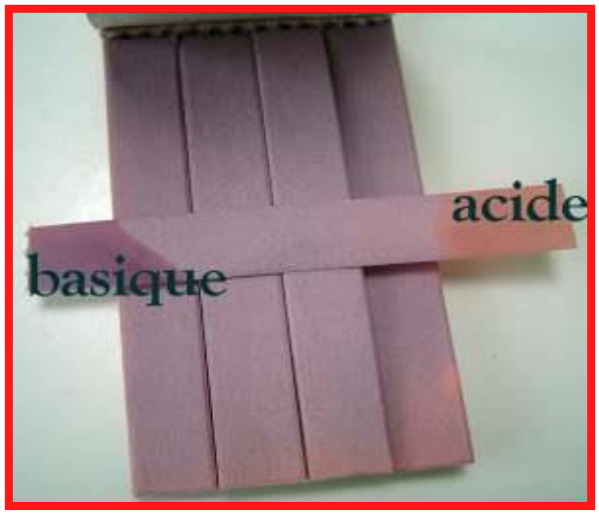
Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.





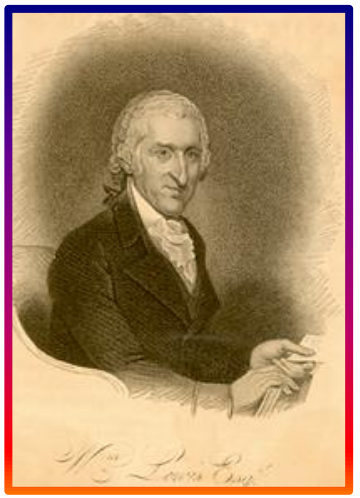
Utilisation d'indicateurs colorés naturels

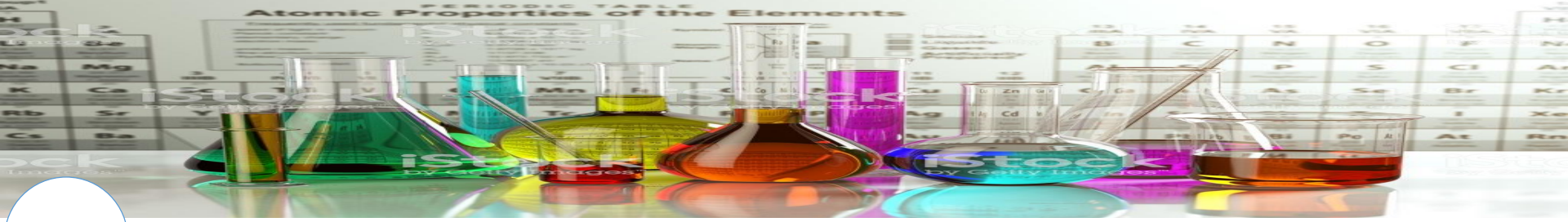
- 1767 : W.LEWIS emploie un extrait de tournesol pour quantifier l'acidité.



Papier de tournesol (rouge en milieu acide)

William Lewis (1714 – 1781) : chimiste et médecin anglais.

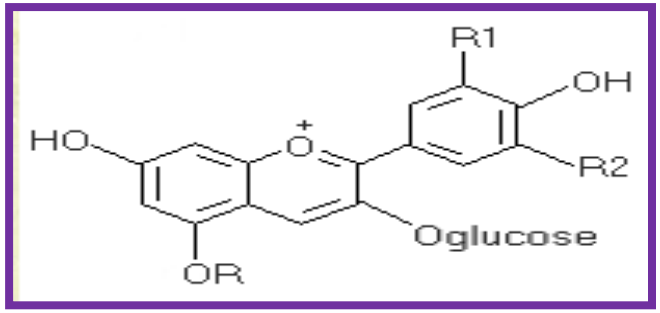




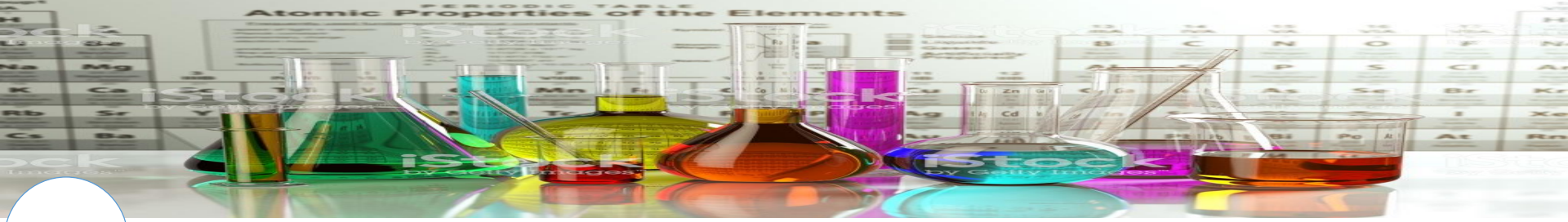
Utilisation d'indicateurs colorés naturels

- La couleur du jus du chou rouge change nettement suivant la valeur de pH (rouge au jaune). Cela est dû à un anthocyane

Jus du chou rouge à différents pH



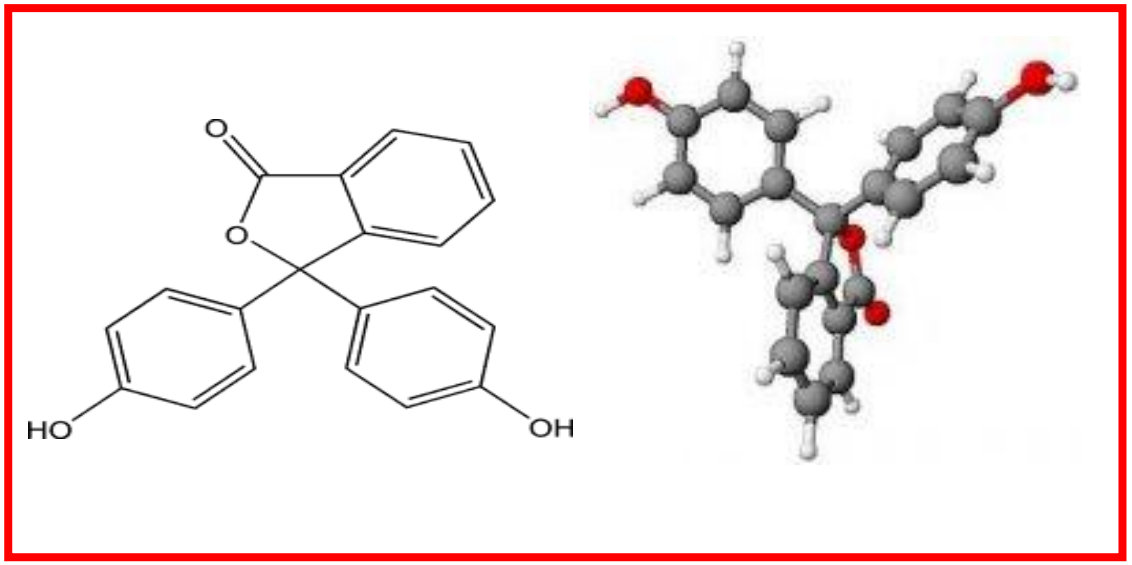
Anthocyane du chou rouge



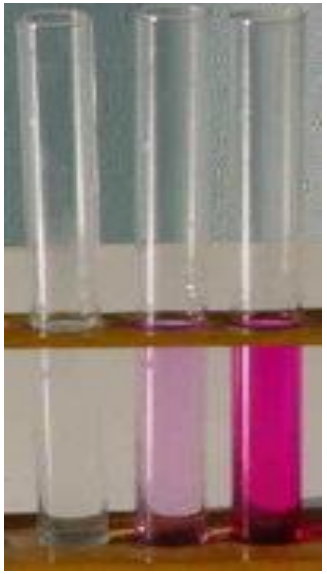
Utilisation d'indicateurs colorés synthétiques

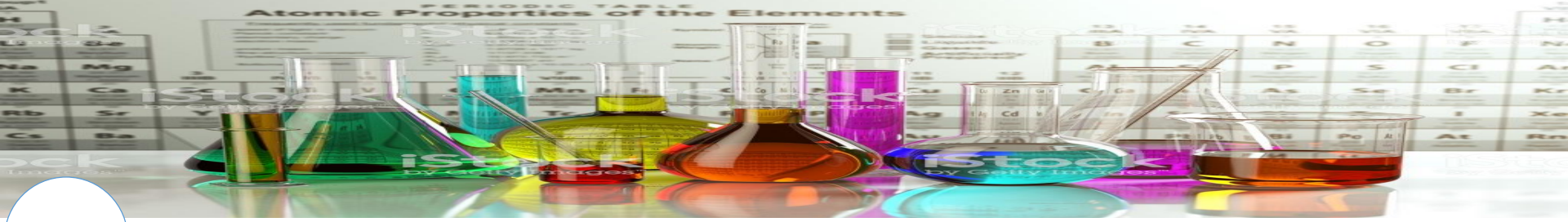
- L'essor de la chimie organique permet la synthèse d'indicateurs colorés dont les virages (changements de couleur) sont plus réduits ⇒ mesures plus précises

Phénolphtaléine



Virage phénolphaléine
(rose : milieu basique)

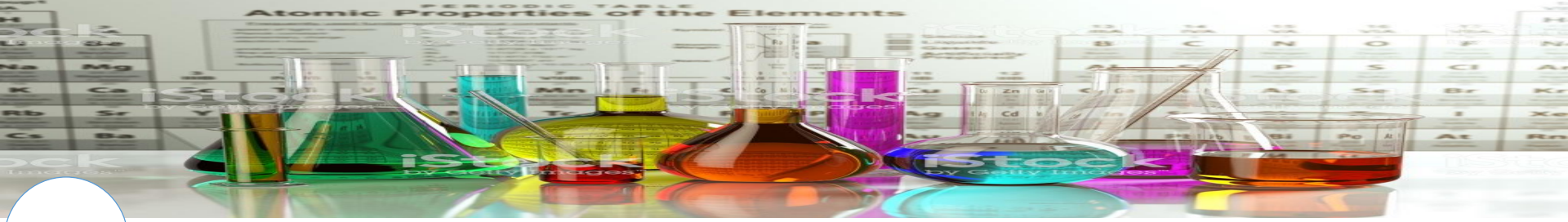




Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

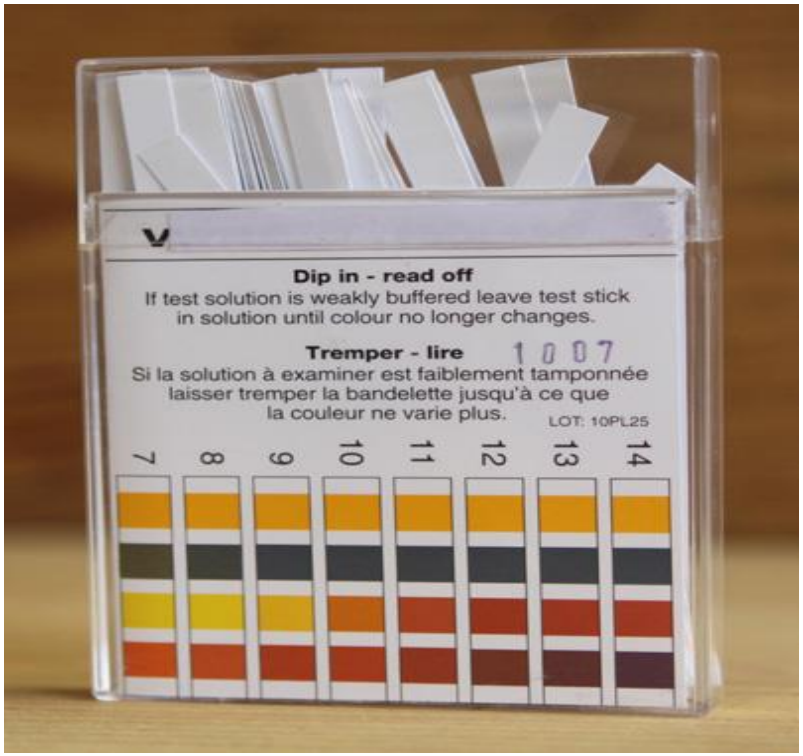
Utilisation d'indicateurs colorés synthétiques

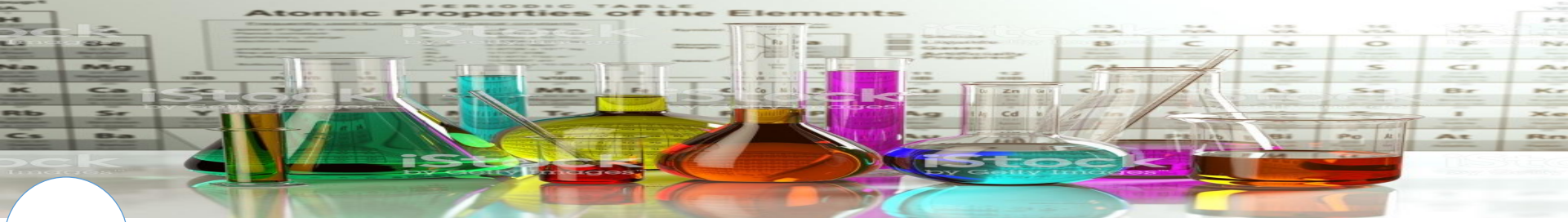
Indicateur	pK_A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet



Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

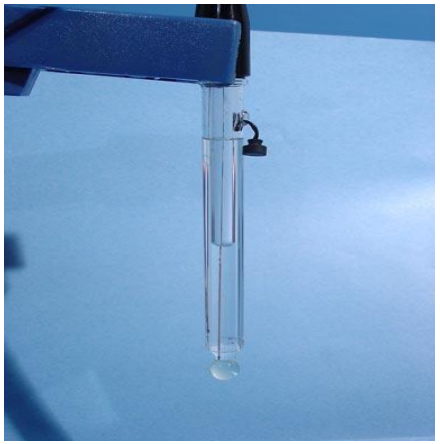
Utilisation de papier pH contenant des indicateurs colorés. Le papier pH mis en contact de la solution prend une coloration qui dépend du pH.



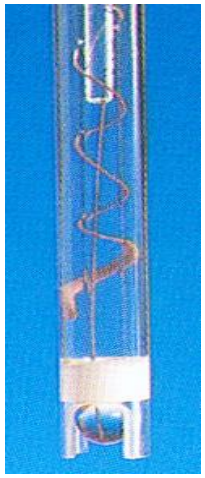


Nature des électrodes permettant la mesure du pH :

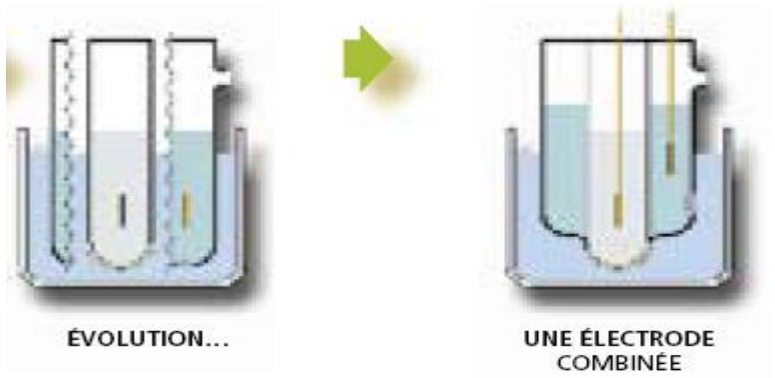
Il faut deux électrodes, une de mesure (électrode de verre) dont le potentiel dépend du pH et une de référence de potentiel constant (électrode au calomel par exemple)



Une électrode de verre auquel il faut associer une électrode de référence



Electrode combinée



1948 : Ingold propose une électrode combinée (comprenant électrode de verre + électrode de référence)

Cas d'un acide faible : Le pH d'une solution d'acide faible de concentration apportée c et de constante d'acidité K_A vaut : $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A)$ **si $pK_A + \log c_A \geq 2$**

Cas d'une base faible : Le pH d'une solution de base faible de concentration apportée c et de constante d'acidité K_A, vaut : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A)$ **si $pKe - pK_A + \log c_A \geq 2$**

Calcul de pH de différents types de réactions acido-basique.

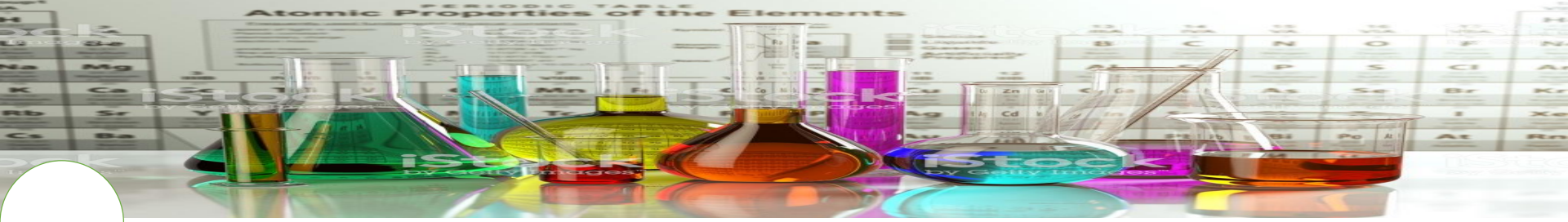
Cas d'un acide fort : Pour une solution de monoacide de concentration apportée C : **pH = – logc**

Cas d'une base fort : Pour une solution de monobase de concentration apportée C : **pH = 14+ logc**

Cas des solution ampholyte : Pour une solution des sels d'acides et bases faibles : **$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$**

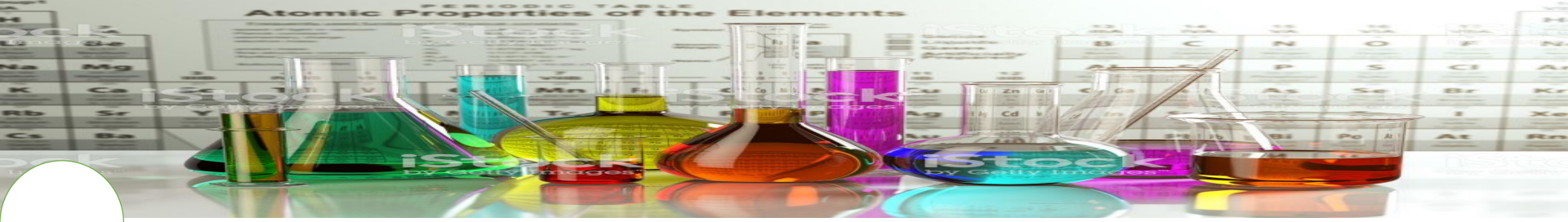
Cas d'acide faible/base conjuguées :

$pH = pK_A + \log [base]/[acide]$



Solution tompon

- Un tampon est un mélange d’un acide faible et de sa base conjuguée.
- Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon
- Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l’on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée
- Le pH d’une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l’addition de petites quantités d’acide ou de base
- Le pH est donné par : $pH = pka + \log[B]/[A]$
- il est très facile de suivre l’évolution du pH d’une solution tampon en fonction du rapport [B]/[A]
- Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport [B]/[A]



Solution tompon

Exemple du mélange tampon :

1- Phosphate monosodique-phosphate disodique: $H_2PO_4^-$ + H_2O = HPO_4^{2-} + H_3O^+ (pka = 7,2), Si à un tel mélange équimolaire de pH=7,2, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1M, le pH devient:

$$pH = 7.2 + \log\frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = 7.2 + \log\frac{(1-0.1)}{(1+0.1)} = 7.1$$

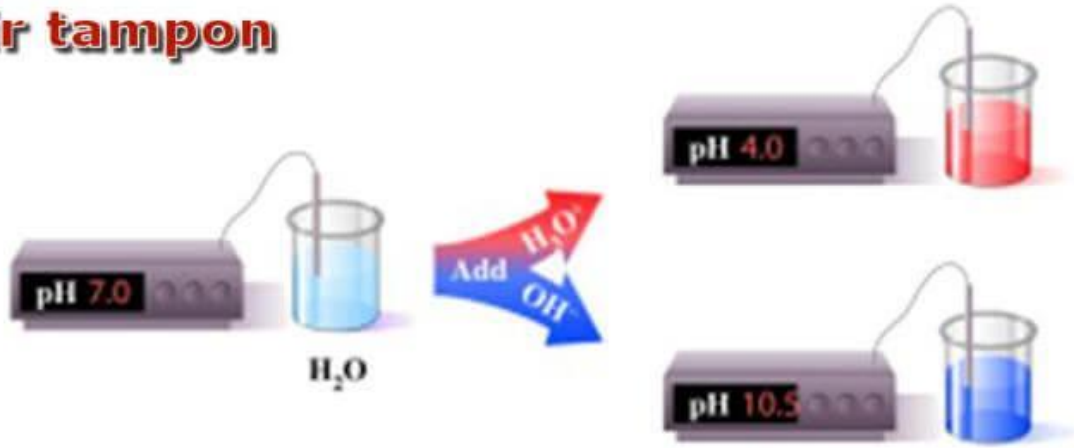
2- Si on dissout 0,1mol d'acide fort (acide HCl) dans 1l d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1mole.L^{-1} et d'acétate de sodium (CH_3COO^- Na^+) à 1mole.L^{-1}, le pH passe de 4,75 à 4,66.

La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH. Cette limitation des variations de pH s'appelle «l'effet Tampon».

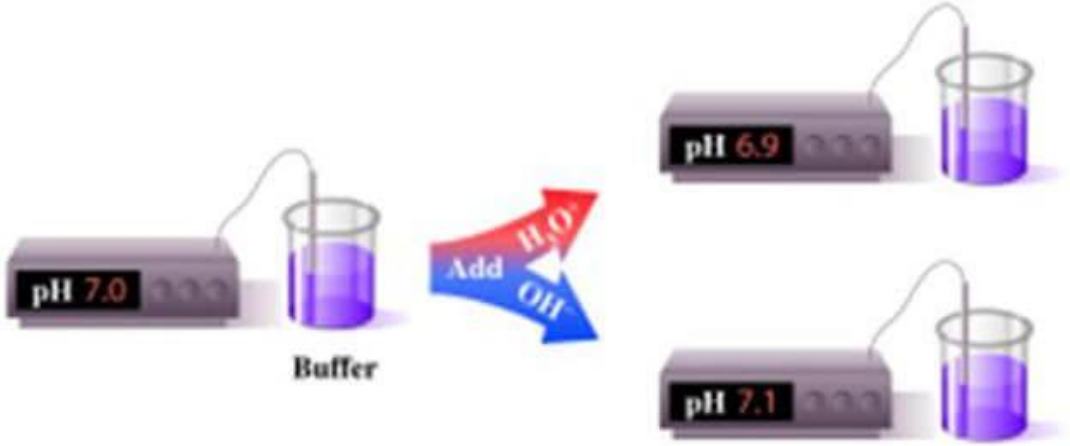
Solution tompon

Illustration du pouvoir tampon

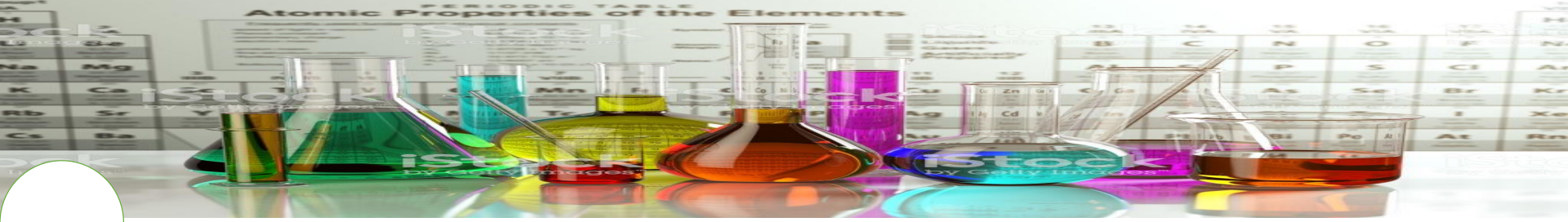
Faible pouvoir tampon:
l'ajout d'un acide ou
d'une base provoque
une forte variation de pH



Pouvoir tampon élevé:
l'ajout d'un acide ou
d'une base ne provoque pas
ou presque pas
de variation du pH



www.aquaportail.com

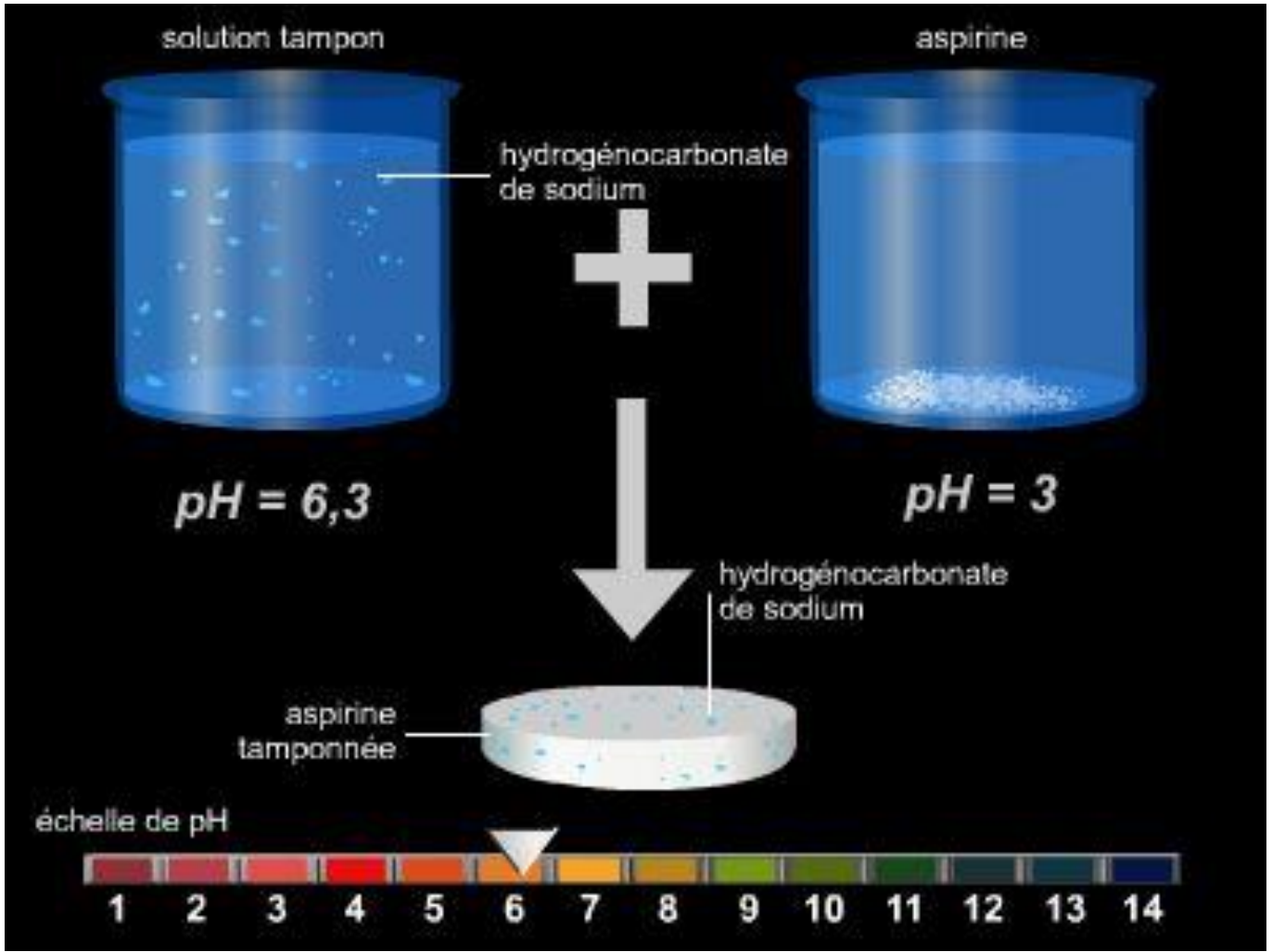


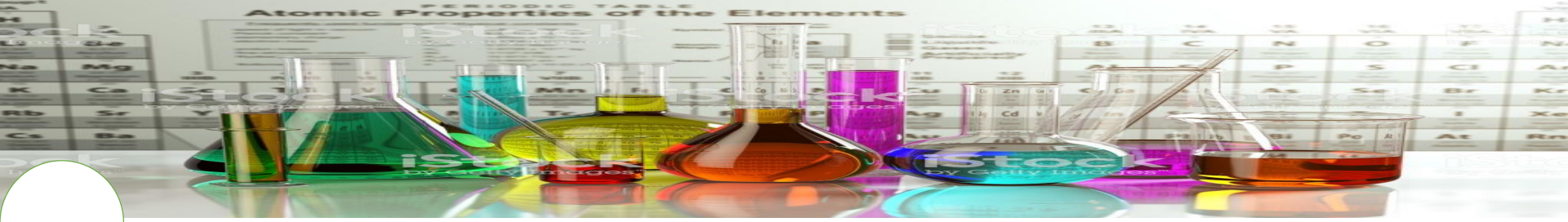
Solution tompon

La **loi de Le Châtelier** explique un tel phénomène: L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydroniums H_3O^+, qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acidobasique de pK voisin du pH recherché. Le mélange acide-base: acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à pH=5. A pH=9, on utilise plutôt le couple $NH4^+$ /NH3.

Solution tompon





Solution tompon

Le degré de dissociation : Le degré de dissociation d'un électrolyte (acide, base ou sel) est donné par:

$$\alpha = \frac{nombre\ de\ moles\ dissociés}{nombre\ de\ moles\ initiales}$$

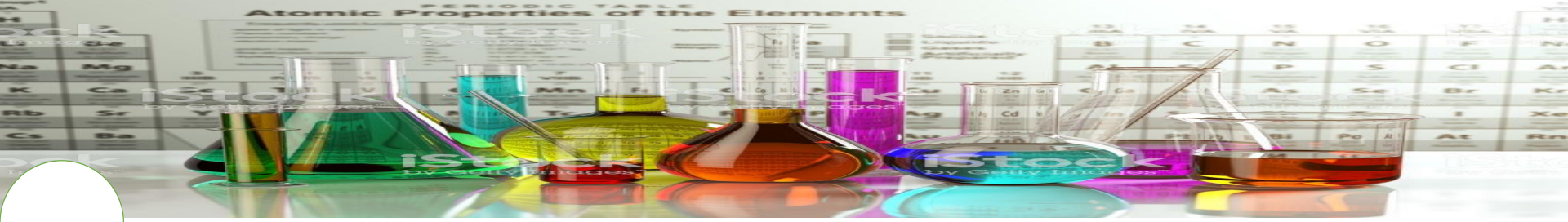
- Par « nombre de moles dissociées » on entend le nombre de moles ayant subi
  - ✓ la réaction de dissociation dans le cas d'un acide.
  - ✓ la réaction de dissociation dans le cas d'une base.
  - ✓ la réaction de dissolution avec scission en ions dans le cas d'un sel.
- Par « nombre de moles initiales » on entend le nombre total de moles calculé en supposant qu'il n'y a pas eu d'ionisation.

Exemples d'applications

- *Le degré de dissociation d'une solution aqueuse de phénol vaut 10^{-4}. Cela veut dire que sur 10000 molécules de phénol introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée, (α = 1/10000). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 9999 molécules de phénol C_6H_5OH et un seul ion phénolate $C_6H_5O^-$ provenant de la réaction de dissociation acide.*
- *Le degré de dissociation d'une solution aqueuse d'hydroxylamine vaut 10^2. Cela veut dire que sur 100 molécules d'hydroxylamine introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée, (α = 1/100). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 99 molécules d'hydroxylamine NH_2OH, un seul ion hydroxyle ammonium NH_3OH^+ provenant de la réaction de dissociation basique.*
- En divisant dans l'équation précédente le numérateur et le dénominateur par le volume, on obtient: **α = [substance ionisé]/ $[substance]_0$**

Exemples d'applications:

- ***Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,1 molaire de phénol ($[C_6H_5OH]_o$ = 0,1 mol/l) vaut 10^{-4}. Cela veut dire que dans cette solution on a: $[C_6H_5O^-]$ = 10^{-5} mol/l, ($\alpha = 10^{-5}/0,1 = 10^{-4}$)***
- **Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,01 molaire d'hydroxylamine ($[NH_2OH]_o$ = 0,01mol/l) vaut 10^{-2}. Cela veut dire que dans cette solution on a: $[NH_3OH^+] = 10^{-4}$ mol/l, ($\alpha = 10^{-4}/0,01 = 10^{-2}$).**



Solution tompon

Signification du degré de dissociation

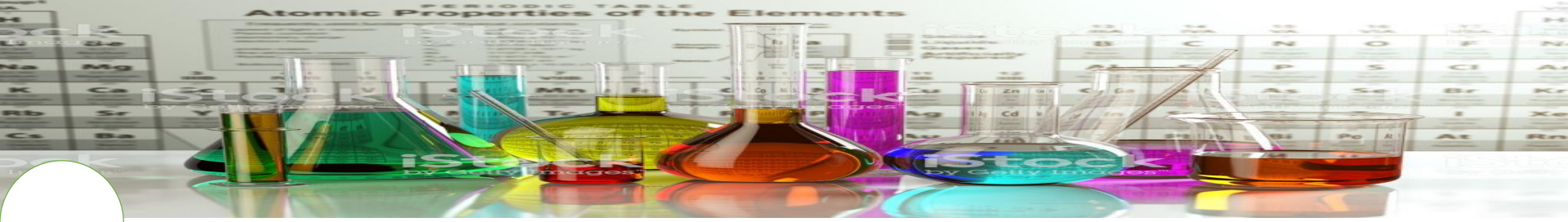
Comme son nom l'indique, le degré de dissociation mesure jusqu'à quel point une substance est dissociée :

$\alpha = 0$ signifie: pas de dissociation,

$\alpha = 1$ signifie: la dissociation est complète,

$0 \leq \alpha \leq 1$ est le cas général : dissociation partielle,

Le pourcentage de dissociation est donné par α x 100: est le nombre de moles « dissociés » pour 100 moles «initiales»



Solution tompon

Cas particuliers:

- Acides forts, bases fortes, sels solubles : α = 1
- Acides faibles : $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0}$ alors $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_0 - [H_3O^+]} = \alpha^2 \frac{[HA]_0{}^2}{[HA]_0(1-\alpha)}$

D'où: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_0}}$ **: degré de dissociation des acides faibles, valable si** $\frac{K_a}{[HB]_0} \prec 10^{-4}$

- Bases faibles : $\alpha = \frac{[OH^-]}{[B]_0}$ alors $K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]_0 - [OH^-]} = \alpha^2 \frac{[B]_0{}^2}{[B]_0(1-\alpha)}$

D'où: $\alpha = \sqrt{\frac{Kb}{[B^-]_0}}$ **: degré de dissociation des bases faibles, valable si** $\frac{K_b}{[B^-]_0} \prec 10^{-4}$

Solution tompon

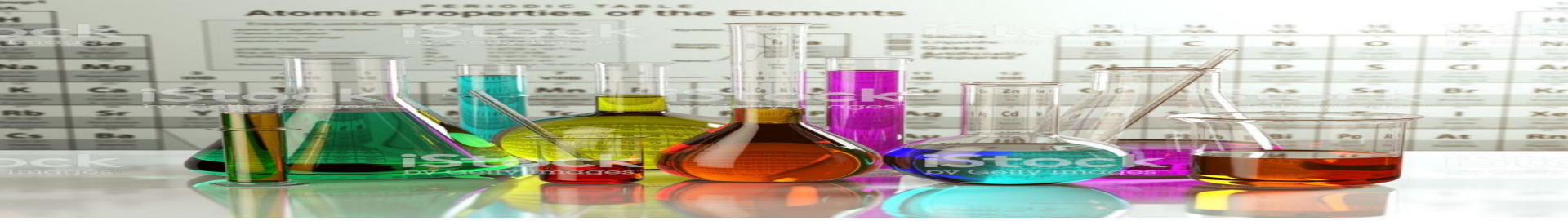
Dépendance du degré d'ionisation de la concentration

Prenons à titre d'exemple un acide faible de constante d'acidité Ka :

- Si l'équation $\alpha = (K_a/[AH]_0)^{1/2}$ est valable, alors nous voyons tout de suite qu'une diminution de $[HA]_0$ provoque une augmentation de la fraction $K_a/[AH]_0$, donc de sa racine carrée donc de α

- Si l'équation $Ka = \alpha^2[AH]_0/(1-\alpha)$ est valable, alors la reformulation $K_a/[AH]_0 = \alpha^2/(1-\alpha)$ permet de se rendre compte qu'une diminution de $[HA]_0$ provoque une augmentation de la fraction $K_a/[AH]_0$, donc de $\alpha^2/(1-\alpha)$ ce qui n'est pas possible que si le numérateur de cet dernière fraction augmente ou son dénominateur diminue, donc si α augmente:

Le degré de dissociation augmente, si la concentration diminue



MERCI POUR VOTRE ATTENTION