

REACTIONS ACIDO BASIQUES

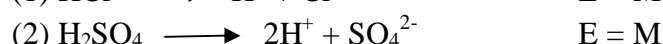
I- Notion d'acide et de base

I-1: Acides et Bases d'Arrhenius

* Selon Arrhenius un acide est toute substance qui en solution aqueuse libère les ion H^+

- L'équivalent gramme d'un acide est la masse de cet acide qui libèrent une mole d'ion H^+ l'ionisation étant considérée complète

Exemples:



- La normalité d'un acide est mesuré par le nombre d'équivalent gramme contenu dans un litre de solution. Soit C la concentration et N la normalité, on aura pour un monoacide $C = N$; pour un diacide $N = 2C$, un triacide $N = 3C$

* Une Base d'Arrhenius est une substance qui en solution aqueuse libère les ion OH^-

I-2: Acide et Base de Lowry et Bronsted

Un acide est toute substance capable de libérer un proton (En solution aqueuse, les acides de Bronsted s'identifient aux acides d'Arrhenius)

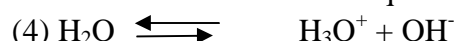
Une base est toute substance capable de fixer un proton (la base de Bronsted ne s'identifie pas à celle d'Arrhenius).

Note: La théorie de Bronsted permet d'élargir la notion d'acide/base au-delà de la solution aqueuse.

II: Ionisation de l'eau

II-1: Produit Ionique de L'eau

A température ordinaire, l'eau est très peu ioniser donc très faiblement conductrice du courant électrique. Cette faible conductivité est due à la présence des ion H_3O^+ et OH^- en faible concentration résultant de l'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau.



$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ on obtient $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ produit ionique de l'eau qui à 25 °C vaut 10^{-14}

II-2: Notion de $\text{pH} = \text{CoLog}_{10}(\text{X})$

Lorsqu'un équilibre à lieu dans l'eau les grandeur tels que concentration molaire, constante d'équilibre sont souvent très faible aussi si X est une grandeur, on préfère son cologarithme décimal $\text{pX} = \text{CoLog}_{10}\text{X}$

Si l'on applique cela au produit ionique de l'eau on obtient $\text{pK}_e = \text{pH} + \text{p}(\text{OH}) = 14$ à 25 °C

Pour caractériser une solution acide-base, on se sert généralement du pH puisque le connaître c'est connaître $\text{p}(\text{OH})$.

III: Dissolution d'un acide ou d'une base dans l'eau

III-1: Dissolution d'un acide

Dans la théorie Arrhenius l'acide (AH) se dissocie dans l'eau en donnant naissance à des proton et un anion. S'il est fort la réaction de dissolution est totale (écrire l'équation), s'il est faible on a un équilibre (écrire l'équation). De sorte que dans le cas de l'équilibre on a la constante d'équilibre $K = K_a$ (constante d'acidité).

TAF: Ecrire K_a

- Dans la théorie de Bronsted, si l'on considère un acide, une vraie réaction doit avoir lieu avec une base. Ainsi la dissolution d'un acide (AH) dans l'eau donne lieu à une vraie réaction entre l'acide et l'eau considérée comme base (Ecrire la réaction pour le cas acide faible et le cas acide fort).

TAF: Montrer que dans la théorie de Bronsted on aura, pour un acide faible $K[H_2O] = K_a$

III-2: Dissociation d'une Base

TAF écrire pour les équilibre de dissociation de base faible la constante de basicité K_b par analogie à K_a pour un acide et montrer que $pK_a + pK_b = pK_e$

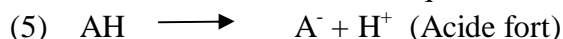
IV: Caractère Amphotère de l'eau

TAF à partir de l'équation d'autoprotolyse de l'eau montrer que l'eau est à la fois base et acide en identifier à l'aide d'équations de réaction l'acide et la base dans les théories d'Arrhenius et/ou de Bronsted.

V: Force des acides et Bases

Dans la théorie d'Arrhenius la force d'un acide (ou du base) se mesure par la facilité avec laquelle cet libère des ions H^+ (ou OH^-). La force d'un acide de Bronsted se définit de la même façon que celle d'un acide d'Arrhenius car l'acide de Bronsted s'identifie à l'acide d'Arrhenius. La force d'une base de Bronsted se mesure par la facilité avec laquelle elle fixe un proton.

Dans la théorie d'Arrhenius lorsqu'on dissout un acide dans l'eau, deux cas sont possibles:



Dans le cas de l'acide faible la constante caractéristique est

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \quad \text{plus cette constante est grande, plus l'acide est fort et plus } pK_a \text{ sera petit.}$$

- Pour la base on aura:



et $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[B(OH)]}$ plus K_b est grand, plus la base est forte et plus pK_b sera petit.

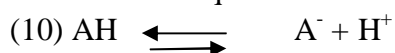
Remarque: en solution aqueuse les acides de BRONSTED se comportent comme les acides d'ARRHENIUS à la seule différence que l'on aura un proton hydraté H_3O^+ et K_a sera $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$

La base de BRONSTED A^- , dans l'eau fixe un proton suivant la réaction:

(9) $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$ et $K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$ ainsi, pour le couple acide/base conjugué de Bronsted, on obtient $K_a \times K_b = K_e$. Cette relation montre que, pour un couple acide/base conjugué plus l'acide sera fort, plus la base sera faible et inversement. De sorte que, pour les couples acide/base conjugués de Bronsted une seule des constantes (généralement K_a) suffit pour caractériser le couple.

VI: Force relative des couples acide/base conjugués (Théorie de Bronsted)

Considérons l'équilibre



il est caractérisé par la constante $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$

soit $K_a = [H^+] \times \frac{[Base]}{[Acide]}$ qui définit la force intrinsèque de l'acide AH.

de même l'on peut écrire K_b pour mesure la force intrinsèque de la base A^- .

Pour mesure la force intrinsèque du couple HA/A^- , l'on peut utiliser indépendamment K_a ou K_b . Le Schéma réactionnel (10) précédent étant fictif, il n'est pas possible de mesurer la force intrinsèque d'un couple acide/base. On ne peut que la mesurer par rapport à un autre couple. SI l'on considère deux couples Acide1/Base1 et Acide2/Base2, l'on aura

$$K_{a1} = [H^+] \times \frac{[Base1]}{[Acide1]}$$

et

$$K_{a2} = [H^+] \times \frac{[Base2]}{[Acide2]}$$

Lorsque les deux couple sont mis en présence la réaction qui a lieu est donné par le schéma (11)



$$K_{1,2} = \frac{[Base1][Acide2]}{[Base2][Acide1]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Si $K_{1,2} > 1$ alors l'acide1 est plus fort que l'acide 2

VII: Nivellement d'un acide dans l'eau

Dans l'eau pure, l'acide le plus fort est H_3O^+ et la base la plus forte est OH^- .

Ainsi des acides plus fort que H_3O^+ , ne pourront pas être différencier dans l'eau car leur force sera limité (nivelé) à celle de H_3O^+ . De même, une base plus forte que OH^- ferra sa force nivelé vers celle de OH^- .

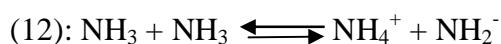
- En conséquence, les acides de $pK_a < 0$, ne sont pas différenciable dans l'eau cr leur force sera ramené au même niveau (nivelé): Celui de l'ion hydronium.

- Et toutes les bases de $pK_a > 14$ seront nivelé à la force de OH^- .

Seul les bases et acides de $0 < pK_a < 14$, sont classable dans l'eau.

Si nous considérons l'ammoniac NH_3

Le schéma acide-base associé est donné par:



D'après ce schéma, si l'on est dans l'ammoniac, la base la plus forte est NH_2^- , dont une base ne sera nivelée dans l'ammoniac que si elle est plus forte que NH_2^-

TAF:

- 1) Un acide devra être plus fort que quelle espèce dans le schéma (12) pour être nivelé?
- 2) Sachant que NH_3 est une base plus forte que l'eau, indiquer sur des schémas les domaines des bases nivelées dans l'eau et ceux nivelés dans l'ammoniac ainsi que pour les acides. En déduire que les bases fortes dans l'eau sont faibles dans l'ammoniac.
- 3) Considérer un solvant à caractère basique très faible tel que l'acide acétique et justifier qu'avec un tel solvant des acides considérés forts dans l'eau conduisent à des équilibres (c'est à dire qu'il ne sont nivelés dans l'acide acétique).

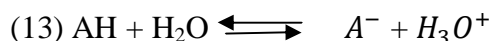
VIII: pH des solutions aqueuses acides et basiques-Hydrolyse des sels

en solution aqueuse la dissolution d'un acide ou d'une base a pour effet de déplacer l'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau.

8.1: pH des solutions de monoacide

8.1.1: Acide fort

Pour un acide de Bronsted dissout dans l'eau et conduisant à un équilibre, on :



la constante d'acidité s'écrit:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (1)$$

l'autoprotolyse de l'eau conduit à $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ (2)

La solution étant électrolytique, l'équation d'électroneutralité s'écrit:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

La conservation de la matière s'écrit: $C = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ (4)

Si l'on est en milieu acide, alors $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ de plus l'apport de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ due à l'autoprotolyse de l'eau est négligeable l'équation (3) devient $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

En milieu acide fort $[\text{AH}] = 0$ et d'après (4) on arrive à $C = [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

en conséquent $\text{pH} = -\log(C)$.

8.1.2: Acide faible

D'après le même raisonnement que précédemment on a:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (1)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

$$C = [\text{AH}] + [\text{A}^-] \quad (4)$$

- Acide moyennement faible:

Dans cette situation le coefficient de dissociation (α) de l'acide est relativement important;

Milieu acide $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et en négligeant la contribution de l'autoprotolyse de l'eau on a: d'après (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ (5)

Ainsi (4) devient $C = [\text{AH}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $[\text{AH}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$ (6)

or $\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C}$ d'où $[H_3O^+] = \alpha C$ comme la dissociation est importante, $[H_3O^+]$ ne peut être négligé devant C

La relation (1) s'écrit alors: $Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$ d'où

$$KaC - Ka[H_3O^+] - [H_3O^+]^2 = 0 \quad (7)$$

La résolution de l'équation ci-dessus permet d'avoir $[H_3O^+]$ et par conséquent le pH.

- **Acide très faible ou en solution peu diluée**

C ici est important et α faible

On peut alors dans la relation (-) de la section précédente négliger $[H_3O^+]$ devant C on a alors $[AH] = C$ et l'on obtient de la relation (7)

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \text{ d'où } pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C)$$

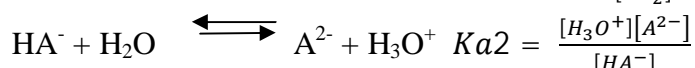
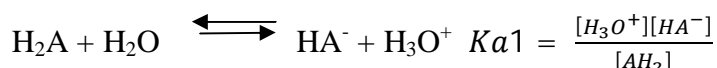
8-2: Polyacides

- **Polyacide fort**

voir raisonnement mono acide fort et établir $pH = -\log(xC)$ (Toutes les acidité étant forte)

- **Polyacide faible**

Cas d'un diacide faible



On suppose deux ionisation successive (c'est à dire que la seconde ne commence que lorsque la première est achevée).

Lorsque la seconde ionisation commence, il y a déjà des ions H_3O^+ dans le milieu, donc par la loi d'action de masse, la seconde ionisation ne produit que très peu d'ions H_3O^+ en conséquence la seconde constante d'acidité est négligeable devant la première et cela suggère que $[A^{2-}]$ tend vers zéro.

On montre alors que, si le coefficient de dissociation est faible, on aboutit à $pH = \frac{1}{2}(pKa1 - \log C)$ (TAF: établir ceci)

TAF: Etablir la loi qui gouverne le pH dans les cas suivants

- 1- Mélange d'acide fort
- 2- Mélange acide faible et acide fort
- 3- Mélange d'acide faible

IX: pH des Solutions basiques

En s'appuyant sur le même principe que pour les acides, établir la relation de pH ci-dessous:

1- Monobase forte

$$pH = pKe + \log C$$

2- Monobase faible

$$pH = pKe - \frac{1}{2}(pKb - \log C)$$

X: pH des Solutions Salines

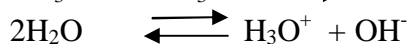
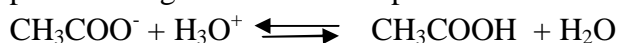
La réaction d'une base et d'un sel au sens d'Arrhenius, conduit à la formation d'un sel. La dissolution de ce dernier dans l'eau est une réaction toujours totale qui donne un anion basique et un cation acide. Le solvant (ici l'eau) peut intervenir par sa nature amphotère pour agir soit comme acide sur l'anion, soit comme base sur le cation et la solution obtenue peut ne pas être neutre. Le phénomène est appelé hydrolyse des sels.

10.1: Sel d'acide fort et de base forte

On montre ici que $pH = 7$

10-2: Sel d'acide faible base forte: cas de l'acétate de sodium

L'ion sodium est un acide extrêmement faible de force quasi nulle (car conjugué d'une base forte), il ne peut donc pas réagir avec l'eau car ne peut céder d'ion H^+ . Il sera donc spectateur. Par contre l'ion acétate est associé à un acide faible et sera donc une base relativement forte pouvant réagir avec l'acide le plus fort dans l'eau H_3O^+ on a donc



Bilan: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ il y a libération d'ions OH^- dans le milieu il est donc basique

La dissolution d'un sel d'acide faible et de base forte donne une solution basique.

Constante d'Hydrolyse

$$K_H = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Montrer qu'en suivant un cheminement similaire à ceux déjà utilisés plus haut on arrive à

$$K_H = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{C - [HO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [HO^-]}$$

De sorte que si OH^- est négligeable devant C , on arrive à $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C)$

10-2: Sel d'acide fort base faible: cas de l'ammonium chlorure NH_4Cl

On montre avec le bilan de l'hydrolyse que le milieu est acide et en suivant un raisonnement similaire au précédent on arrive à l'expression du pH d'un acide faible.

10.3: Sel d'acide faible base faible: cas de l'acétate d'ammonium

On montre que $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a - pK_b)$

10.4: Sel dont un ion est amphotère ($NaHCO_3$)

On montre que $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

XI: Neutralisation acido-basique

De façon générale, on titre une solution d'acide/de base de normalité inconnue avec une solution de base/d'acide de normalité connue. on opère en présence d'un indicateur coloré dont le changement de coloration marque la fin de réaction.

On négligera les variations de volume de la solution étudiée et par conséquent les variations de sa concentration globale. Ceci implique que, pour une efficacité optimale, la solution ajoutée doit être plus concentrée que la solution étudiée.

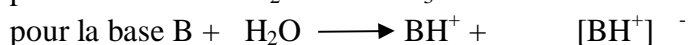
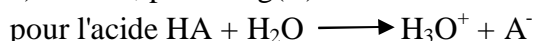
11.1: Acide fort-Base forte

Considérons le dosage d'un acide fort par une base. à Chaque ajout de base on pose

$$x = [\text{base}]/[\text{acide}] \text{ soit } x = [\text{base}]/C \quad (1)$$

où C est la concentration de l'acide.

a) **à $x=0$** , $\text{pH} = -\log(C)$ on



Conservation de la matière pour l'acide : $C = [\text{A}^-]$

Conservation de la matière pour la base : $[\text{Base}] = [\text{BH}^+]$

d'après (1) $[\text{Base}] = [\text{BH}^+] = Cx$

électroneutralité du mélange: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] = [\text{A}^-] - [\text{BH}^+]$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] = C - Cx = C(1-x)$ cette différence représente à chaque ajout de base l'excès d'ion hydronium dans le milieu appelé **concentration protonique** qui permet d'avoir le pH

b) **lorsque $x=1$** on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ et $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e) = 7$ milieu neutre au point équivalent.

- Soit deux points $x_1 = (1-\delta)$ et $x_2 = (1+\delta)$ avec pour pH respectif pH_1 et pH_2

$$\text{à } x_1: [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] = \delta C$$

$x_2: [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] = -\delta C$ ce qui montre que le point $x=1$ est un point de symétrie de la courbe.

c) **soit $x < 1$ et pas voisin de 1**

Le milieu est acide $[\text{HO}^-] \lll [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(1-x)$

$$\text{pH} = -\log [C(1-x)]$$

$$\text{pH} = -\log C - \log(1-x)$$

d) soit $x > 1$,

Le milieu est basique $[\text{HO}^-] \ggg [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où

$$-[\text{HO}^-] = C(1-x)$$

$$\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C(x-1) \text{ d'où}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C + \log(x-1)$$

TAF: Donner l'allure de la courbe pour une solution de 0,1M et 0,01M

11.2: Acide faible-Base forte

11.3: Solution tampon

Solution donc le pH varie peu par addition modérée de base ou d'acide. De façon générale; l'eau, la solution base ou d'acide fort, les sels d'acide fort-base forte, ne peuvent pas donner des solutions tampon.

Les solution tampon s'obtiennent par des mélanges d'acide faible et leur base forte conjuguée et inversement.

11.4: Indicateurs colorés