

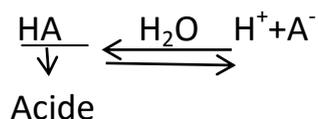
## Chapitre 1 : Les équilibres chimiques

### Cour 1 : Les équilibres acido-basiques

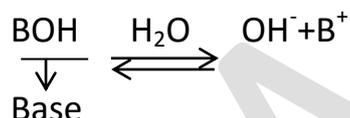
#### I. Définition des acide et des bases

##### 1. Selon Arrhenius (1887)

**Acide** : on appelle acide toute substance capable de libérer des protons  $H^+$

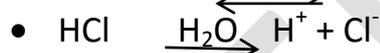
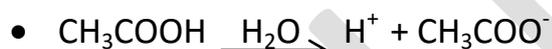


**Base** : On appelle base toute substance capable de libérer des ions  $OH^-$



**Exemple** :

1)  $CH_3COOH$  et  $HCl$  sont des acides



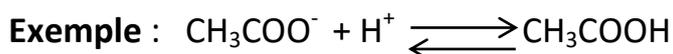
2)  $NaOH$  est une base



##### 2. Selon Bronsted-Lowry (1923)

**Acide** : on appelle acide toute substance capable de libérer des protons  $H^+$

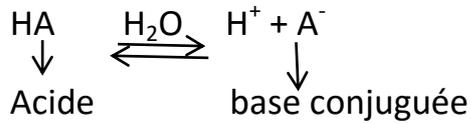
**Base** : on appelle base toute substance capable de capter des protons  $H^+$



$CH_3COO^-$  est une base

## Notion d'acide et de base conjuguée

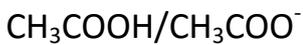
Soit HA un acide faible



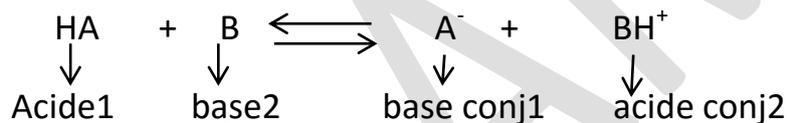
A tout acide correspond une base conjuguée

### Exemple :

la base conjuguée de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et on écrit : acide/base conjuguée

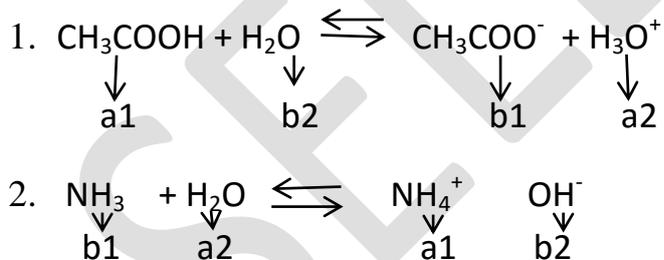


$\text{H}^+$  ne peut pas exister à l'état libre et par suite un acide HA ne peut libérer un proton  $\text{H}^+$  que s'il est en présence d'une base B qui peut le capter.



A tout couple [acide/base conj]<sub>1</sub> est associé un couple [acide/base conj]<sub>2</sub>

### Exemple



## Notion de composé ampholyte

La molécule  $\text{H}_2\text{O}$  s'est comportée dans l'exemple 1 comme base et dans l'exemple 2 comme acide ( $\text{H}_2\text{O}$  est un composé ampholyte)

### Définition de composé ampholyte

On appelle composé ampholyte un composé qui peut se comporter comme acide que comme base.

### 3. Selon Lewis :

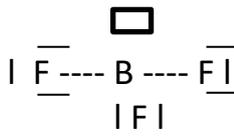
Lewis a donné une définition généralisée de l'acide et de la base, elle a été étendue même aux composés non hydrogénés

**Acide** : on appelle acide tout corps accepteur de doublets électroniques.

**Base** : on appelle base tout corps donneur de doublets électroniques.

**Exemple :**

1) Le  $\text{BF}_3$  est un acide

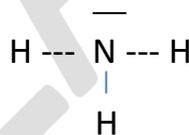


Le bore possède une case vacante dans laquelle peut se situer un doublet électronique

2) de même pour l'ion  $\text{H}^+$



3) La molécule  $\text{NH}_3$  est une base



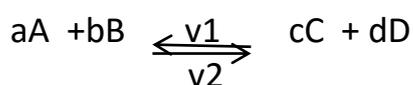
L'azote dispose d'un doublet libre

4) De même pour l'ion  $\text{OH}^-$   $[\overline{\overline{O}} \text{---} \text{H}]^-$

O possède 3 doublets libres

### II. Constante d'équilibre :

Soit l'équilibre chimique :



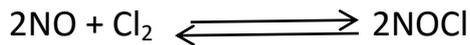
$$v_1 = -k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = -k_2 [C]^c [D]^d$$

à l'équilibre :  $v_1 = v_2 \longrightarrow -k_1 [A]^a [B]^b = -k_2 [C]^c [D]^d$

$$\text{D'ou } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c (T)$$

Exemple : la constante de l'équilibre chimique



$$K_c (T) = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}$$

### 1. Equilibre de dissociation de l'eau

Les molécules d'eau peuvent agir sur elles même (auto dissociation de l'eau)



$$K_c (T) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

A  $T = 25^\circ\text{C}$   $K_c(25^\circ) = 3.24 \cdot 10^{-18}$ , alors l'eau est très faiblement dissociée .

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte et } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} / 1 = 55.5 \text{ mol/l}$$

Donc on peut écrire  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_c(T) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 10^{-14} = K_e$

Ke s'appelle produit ionique de l'eau

### 2. Equilibre de dissociation d'un acide

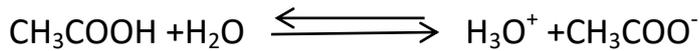
La dissociation ionique peut être totale ou partielle et selon le cas les électrolytes (composés qui se dissocient en présence de l'eau) sont dits forts ou faibles

#### Exemple

1) HCl dans l'eau est un électrolyte fort



2) CH<sub>3</sub>COOH dans l'eau est un électrolyte faible



**a) constante d'équilibre d'un acide (cte d'acidité)**

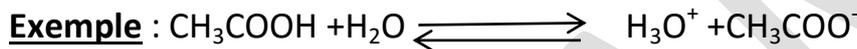
D'une façon générale pour un acide faible HA



$$K_c(T) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad [\text{A}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{H}_2\text{O}] \text{ Alors } [\text{H}_2\text{O}] = \text{cte}$$

Donc :  $[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_c(T) = \text{cte} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = k_a$

k<sub>a</sub> est appelée constante d'acidité, elle est caractéristique à l'acide



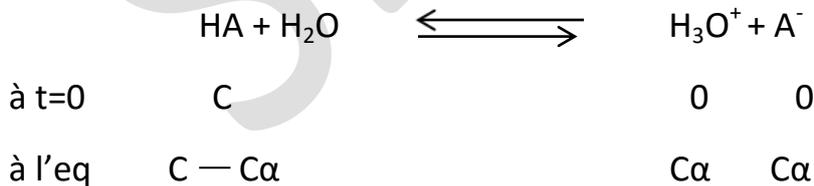
$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

**b) Coefficient de dissociation ionique ou degré d'ionisation (α)**

En plus à la constante d'équilibre K<sub>a</sub>, la dissociation d'un acide peut être caractérisée par un coefficient noté α définie comme suit :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole dissocié}}{\text{nombre de mole initiale}}$$

si α représente le degré d'ionisation d'un acide HA de concentration C, on peut représenter l'évolution de la réaction de dissociation de l'acide de t=0 jusqu'à l'équilibre comme suit :



C : nombre de mole initiale

Cα : nombre de mole dissocié à l'équilibre

C - Cα : nombre de mole non dissocié à l'équilibre

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

## Remarques

$\alpha$  : fraction ionisée

si  $\alpha = 1$   $\longrightarrow$  l'acide est dissocié totalement

si  $\alpha = 0$   $\longrightarrow$  l'acide n'est pas dissocié

si  $0 < \alpha < 1$   $\longrightarrow$  l'acide est dissocié partiellement

### c) La loi de dilution d'Oswald

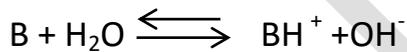
Nous savons que :  $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \longrightarrow \frac{K_a}{c} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

Quand  $C \searrow$  le rapport  $\frac{K_a}{c} \nearrow$  c'est à dire  $\alpha \nearrow$

On dit que la dissociation augmente avec la dilution : Loi de dilution d'Oswald

### 3. Equilibre de dissociation d'une base

soit B une base faible



De la manière faite avec les acides

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$K_b$  s'appelle constante de basicité, elle caractérise la base

**Exemple** : écrire la constante de basicité de  $NH_3$



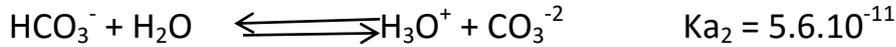
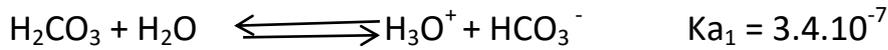
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

## Remarques

1.  $K_a$  et  $K_b$  dépendent de la température et de la nature du solvant
2.  $K_a$  et  $K_b$  sont toujours des constantes caractéristiques des acides et des bases à température donnée et avec un solvant connu
3. Les polyacides et les polybases sont caractérisés par les constantes d'équilibres  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  ... de la première et deuxième dissociation de l'acide ...et de même pour la base  $K_{b1}$ ,  $K_{b2}$  ...

**Exemple** Soit le diacide  $H_2CO_3$  (acide faible)

On a :



$$K_a = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2CO_3]} = \underbrace{\frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}}_{K_{a1}} \cdot \underbrace{\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}}_{K_{a2}} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

**Alors :**

$$k_a = k_{a1} \cdot k_{a2} = 2,4 \cdot 10^{-17}$$

**Remarque :** les constants  $K_a$  et  $K_b$  caractérisent la force de l'électrolyte, mais sur le plan pratique il est préférable d'utiliser une grandeur plus commode  $pka$  et  $pkb$   $pka = -\log ka$  et  $pkb = -\log kb$

#### 4. relation entre $ka$ , $kb$ , $pka$ et $pkb$



$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e \quad b \text{ et le conjuguée de } a$$

$$A \text{ T } = 25^\circ c \quad \boxed{K_a \cdot K_b = 10^{-14}}$$

$$D'ou : -\log (K_a \cdot K_b) = -\log 10^{-14}$$

$$\boxed{Pka + pkb = 14}$$

Le produit  $ka \cdot kb = cte$  alors  $ka \nearrow \longrightarrow kb \searrow$

Le conjugué d'un acide fort est une base faible et l'inverse

### III. notion du pH

La notion du pH a été introduite dans le but de mesurer quantitativement l'acidité d'une solution

Le pH d'une solution est défini comme suit :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

De la même manière on peut définir le pOH :  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

### Remarques

1. A  $T = 25^\circ\text{C}$   $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

D'où  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

2. Le pH d'une solution peut se mesurer à l'aide du pH mètre

3. Un milieu neutre (eau pure) correspond :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \longrightarrow \text{pH} = 7$$

Un milieu acide correspond à

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \longrightarrow \text{pH} < 7$$

Un milieu basique correspond à

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \longrightarrow \text{pH} > 7$$

### 1. pH des acides et des bases

#### a. pH d'un acide fort



$$\text{à } t = 0 \quad \text{Ca} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{à } t_f \quad 0 \quad \text{Ca} \quad \text{Ca}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \text{Ca}$$

#### b. pH d'un acide faible



On a  $k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \dots\dots\dots 1$

et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \dots\dots\dots 2$

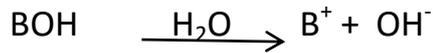
$$\text{Ca} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{HA}] \dots\dots\dots 3 \quad \text{car} \quad [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$$

2 et 3 protées dans 1 donne :  $k_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca}$

D'où :  $[H_3O^+] = (k_a \cdot Ca)^{1/2}$

Alors :  $\boxed{pH = \frac{1}{2} (pka - \log Ca)}$

### c. pH d'une base forte



à  $t = 0$     Cb                    0    0

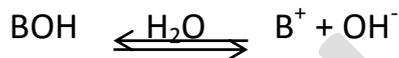
à  $t_f$         0                        Cb    Cb

$pOH = -\log [OH^-] = -\log Cb$

à  $T = 25^\circ c$      $pH + POH = 14 \longrightarrow pH = 14 - POH$

Alors :  $\boxed{pH = 14 + \log Cb}$

### d. pH d'une base faible



$POH = \frac{1}{2} (pKb - \log Cb)$

à  $T = 25^\circ c$      $pH + pOH = 14 \longrightarrow pH = 14 - POH$

Alors :  $\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2} (PKb - \log Cb)}$

**Remarque** : comme à  $T = 25^\circ c$      $PKa + PKb = 14$

on aura :     $PKb = 14 - PKa$

alors :         $pH = 14 - \frac{1}{2} (14 - PKa - \log Cb)$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} (14 + pka + \log Cb)}$$

N.B : les forces d'un acide et d'une base dépendent de la concentration du milieu (loi de dilution d'Oswald) et par suite :

- Si  $\frac{Ka}{Ca} < 10^{-2}$  l'acide faible est dilué au point où il n'est pas fort et l'expression de son pH et celle indiquée en **b**.

- Si  $\frac{K_a}{C_a} > 10^{-2}$  l'acide faible est dilué au point où il est fort et l'expression de son pH et celle indiquée en **a**.

Le même raisonnement peut se faire avec le cas des bases mais cette fois-ci avec le rapport  $\frac{k_b}{C_b}$  comparé avec  $10^{-2}$

#### IV. réaction acide-base

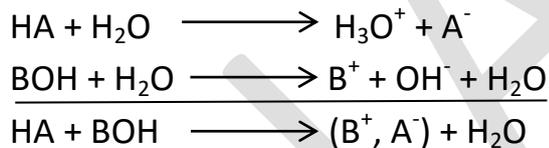
##### 1. Réaction de salification

La réaction d'un acide avec une base donne comme produits un sel et de l'eau



Plusieurs cas se posent selon la force de l'acide et la force de base

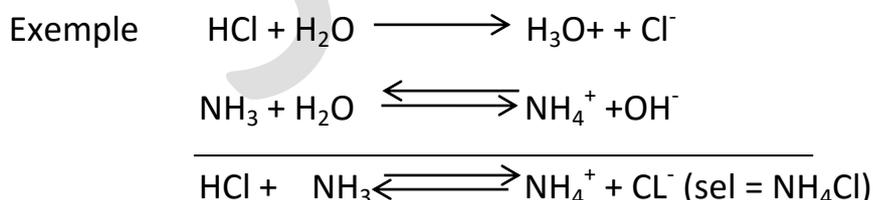
##### **a. pH d'un sel provenant d'acide fort et de base forte**



Les ions  $\text{B}^+$  et  $\text{A}^-$  ne jouent aucun rôle et par suite le pH est celui de l'eau pure  $\text{pH} = 7$

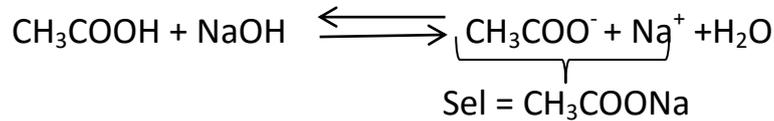
**Exemple** : le pH d'une solution de NaCl est  $\text{pH} = 7$  car le NaCl(sel) provient de la réaction entre 1 acide fort HCl et une base forte NaOH.

##### **b. pH d'un sel provenant d'un acide fort et une base faible**



Les ions  $\text{Cl}^-$  ne jouent aucun rôle (neutres) par contre les ions  $\text{NH}_4^+$  réagissent avec  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et par suite  $[\text{OH}^-] \searrow$  et le milieu est acide :  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_s)$

##### **c. pH d'une solution provenant d'un acide faible et une base forte**



Les ions  $\text{Na}^+$  sont neutres mais  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  réagissent avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et par suite  $[\text{H}_3\text{O}^+] \searrow$  et le milieu est basique

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pKb} - \log C_s)$$

## 2. Solution tampon

a. **Définition** : on appelle solution tampon une solution qui a la propriété de conserver un pH constant par addition d'acide ou de base.

b. **Propriétés des solutions tampons**

- Une solution tampon est caractérisée par son pH
- Une solution tampon s'obtient en mélangeant un acide ou une base moyennement faible avec son espèce conjuguée
- On peut démontrer que le pH d'une solution tampon est donné par :  $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$
- Pour tamponner un milieu au pH désiré, on fait varier les volumes ou les concentrations en acide ou en base

## V. la dilution et le dosage acido-basique

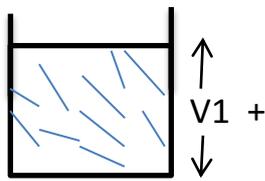
### 1) La dilution

Soit une ( $S_1$ ) (acide ou base) de volume  $V_1$  et de concentration  $C_1$

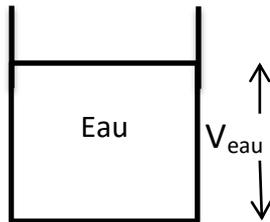
Diluer ( $S_1$ ) c'est ajouté un volume d'eau  $V_{\text{eau}}$  dans le but d'obtenir une solution ( $S_2$ ) de volume  $V_2 = V_1 + V_{\text{eau}}$  et de concentration  $C_2$  tel que  $C_2 < C_1$

État initial 1

(S1)

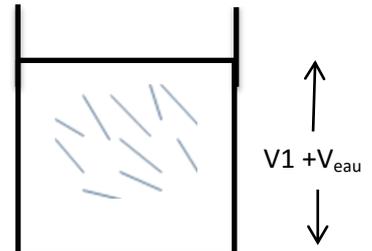


(V1, C1)



Etat final 2

(S2)



(V2, C2)

On a : quantité de matière du soluté initiale = quantité de matière du soluté finale

C'est-à-dire :  $n_1 = n_2 \longrightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2 \longrightarrow C_1 V_1 = C_2 (V_1 + V_{\text{eau}})$

$$V_{\text{eau}} = \frac{C_1 V_1}{C_2} - V_1$$

loi de dilution

### Application

Trouver la quantité d'eau nécessaire à ajouter à un volume  $V_1 = 20\text{ml}$  d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_1 = 0.5\text{M}$  pour que sa concentration soit  $0.25\text{M}$

### 2) le dosage acido-basique

Le dosage acido-basique est la réaction au cours de laquelle un acide réagit avec une base jusqu'au point où : nombre de mole de  $\text{H}^+$  = nombre de mole de  $\text{OH}^-$  dans le but de déterminer une concentration inconnue de l'acide ou de la base.

A ce point : nombre d'eq.g d'acide = nombre d'eq de base c'est-à-dire :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

$N_A$  : normalité de l'acide (eq.g/l)

$V_A$  : volume de l'acide

$N_B$  : normalité de la base (eq.g/l)

$V_B$  : volume de la base

### Définition de la Normalité :

C'est le nombre d'équivalent gramme de soluté par litre de solution, elle est notée  $N$  (eq.g/l)

## Définition de la molarité

C'est le nombre de mole de soluté par litre de solution , elle est note C ou M : (mole/l)

Relation entre N et C

$N = Z.C$  (Z : nombre d'acidité ou de basicité)

**Exemple :**

HCl      Z=1

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    Z=2

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>    Z=3