

Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Module : chimie 2

Chargé de cours : Dr. Sellami Mohamed

Chapitre 1 : Les équilibres chimiques

Cour 1 : Les équilibres acido-basiques

I. Définition des acide et des bases

1. Selon Arrhenius (1887)
2. Selon Bronsted-Lowry (1923)
3. Selon Lewis

II. Constante d'équilibre :

1. Equilibre de dissociation de l'eau
2. Equilibre de dissociation d'un acide
 - a. constante d'équilibre d'un acide (cte d'acidité)
 - b. Coefficient de dissociation ionique ou degré d'ionisation (α)
 - c. La loi de dilution d'Oswald
3. Equilibre de dissociation d'une base
4. Relation entre k_a et k_b et p_k_a et p_k_b

III. Notion du pH

1. pH des acides et des bases
 - a. pH d'un acide fort
 - b. pH d'un acide faible
 - c. pH d'une base forte
 - d. pH d'une base faible

IV. Réaction acide-base

1. Réaction de salification
 - a. pH d'un sel provenant d'acide fort et base forte
 - b. pH d'un sel provenant d'un acide fort et une base faible
 - c. pH d'un sel provenant d'un acide faible et une base forte
2. Solution tampon
 - a. Définition
 - b. Propriétés des solutions tampons

V. la dilution et le dosage acido-basique

1. La dilution
2. le dosage acido-basique
 - a. Définition de la Normalité
 - b. Définition de la molarité

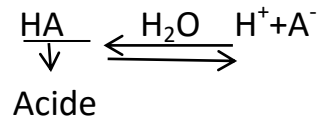
Chapitre 1 : Les équilibres chimiques

Cour 1 : Les équilibres acido-basiques

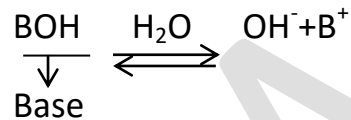
I. Définition des acide et des bases

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

- $CH_3COOH \xrightleftharpoons{H_2O} H^+ + CH_3COO^-$
- $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$

2) $NaOH$ est une base

- $NaOH \longrightarrow OH^- + Na^+$

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^+

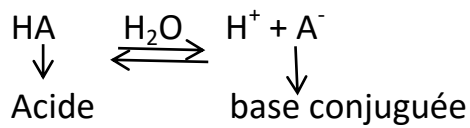


Exemple : $CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$

CH_3COO^- est une base

Notion d'acide et de base conjuguée

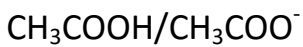
Soit HA un acide faible



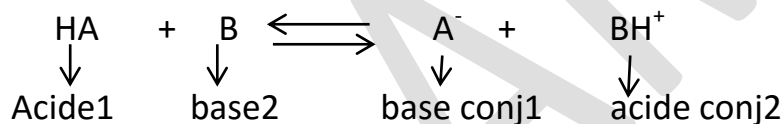
A tout acide correspond une base conjuguée

Exemple :

la base conjuguée de CH_3COOH est CH_3COO^- et on écrit : acide/base conjuguée

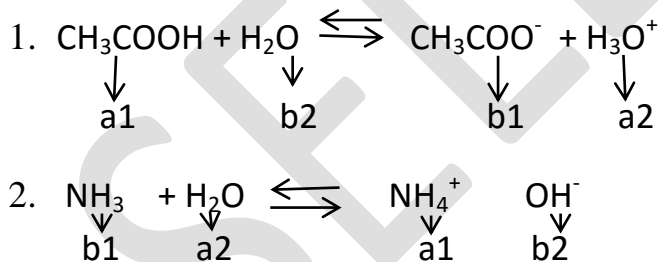


H^+ ne peut pas exister à l'état libre et par suite un acide HA ne peut libérer un proton H^+ que s'il est en présence d'une base B qui peut le capter.



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

Exemple



Notion de composé ampholyte

La molécule H_2O s'est comportée dans l'exemple 1 comme base et dans l'exemple 2 comme acide (H_2O 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 :

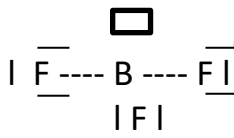
Lewis a donné une définition généralisée de l'acide et de la base, elle a été étendue même aux composés non hydrogénés

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

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

Exemple :

1) Le BF_3 est un acide

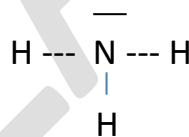


Le bore possède une case vacante dans laquelle peut se situer un doublet électronique

2) de même pour l'ion H^+



3) La molécule NH_3 est une base



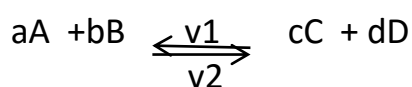
L'azote dispose d'un doublet libre

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

O possède 3 doublets libres

II. Constante d'équilibre :

Soit l'équilibre chimique :



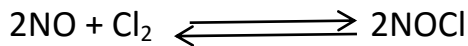
$$v_1 = -k_1 [A]^a [B]^b$$

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

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

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

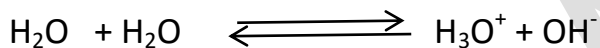
Exemple : la constante de l'équilibre chimique



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

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

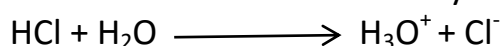
Ke s'appelle produit ionique de l'eau

2. Equilibre de dissociation d'un acide

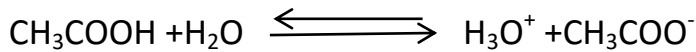
La dissociation ionique peut être totale ou partielle et selon le cas les électrolytes (composés qui se dissocient en présence de l'eau) sont dits forts ou faibles

Exemple

1) HCl dans l'eau est un électrolyte fort

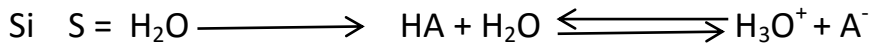


2) CH₃COOH dans l'eau est un électrolyte faible



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

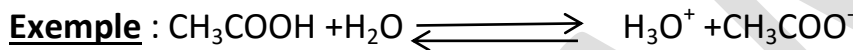
D'une façon générale pour un acide faible HA



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

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_a est appelée constante d'acidité, elle est caractéristique à l'acide



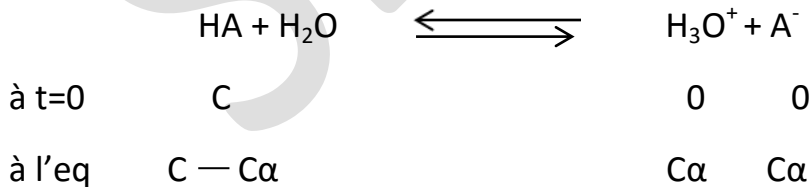
$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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

En plus à la constante d'équilibre K_a, 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

α : 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

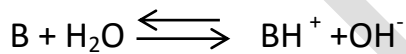
Nous savons que : $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \longrightarrow \frac{K_a}{c} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

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



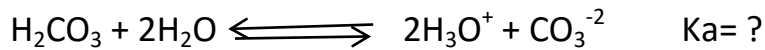
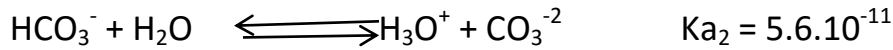
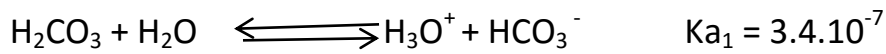
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

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

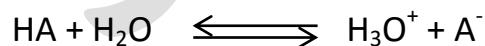


$$\text{à } t = 0 \quad \text{Ca} \quad 0 \quad 0$$

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

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

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

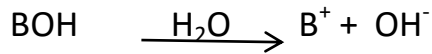
$$\text{Ca} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{HA}] \dots\dots\dots 3 \quad \text{car} \quad [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$$

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

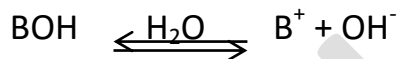
à t_f 0 Cb Cb

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

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**.

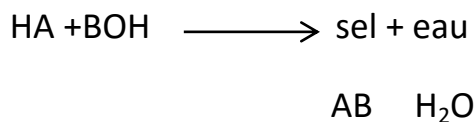
- Si $\frac{K_a}{C_a} > 10^{-2}$ l'acide faible est dilué au point où il est fort et l'expression de son pH et celle indiquée en **a**.

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

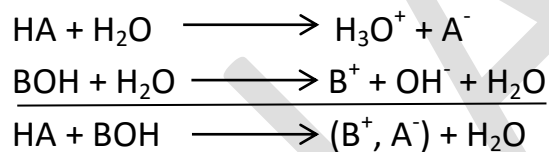
1. Réaction de salification

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

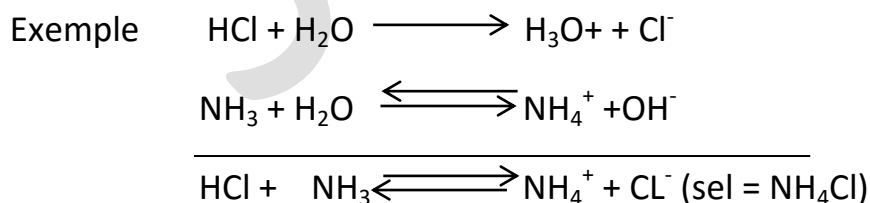
a. pH d'un sel provenant d'acide fort et de base forte



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

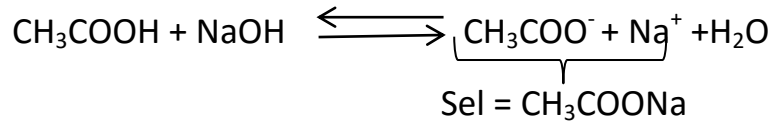
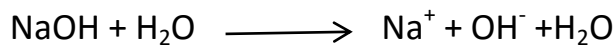
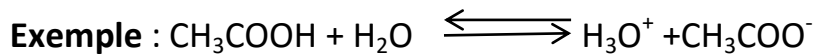
Exemple : le pH d'une solution de NaCl est $\text{pH} = 7$ car le NaCl(sel) provient de la réaction entre 1 acide fort HCl et une base forte NaOH.

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



Les ions Cl^- ne jouent aucun rôle (neutres) par contre les ions NH_4^+ réagissent avec OH^- provenant de la dissociation de H_2O 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 Na^+ sont neutres mais CH_3COO^- réagissent avec H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O 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

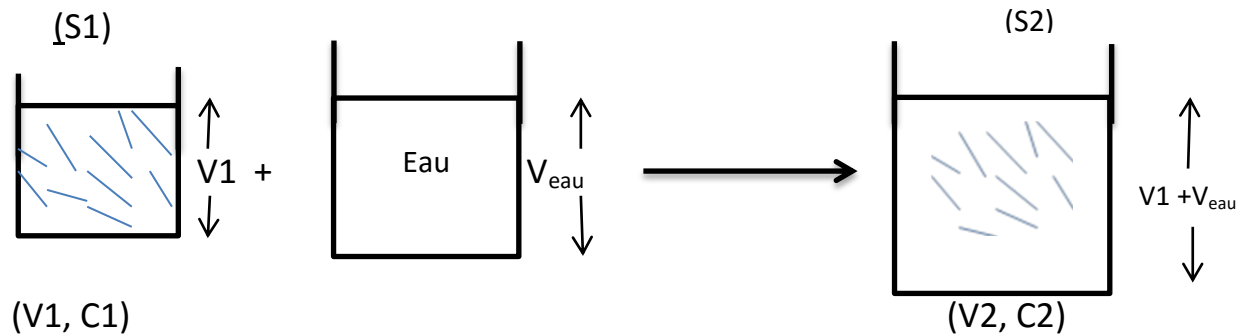
V. la dilution et le dosage acido-basique

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_{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



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 CH_3COOH de concentration $C_1 = 0.5\text{M}$ pour que sa concentration soit 0.25M

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 H^+ = nombre de mole de 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

H₂SO₄ Z=2

H₃PO₄ Z=3