

## Thermodynamique et Chimie des solutions minérales

### Chapitre III : Equilibre acido-basique (Partie I)



## Thermodynamique et Chimie des solutions minérales

### TCSNVL1

Dr :ZAABAT.Nabila

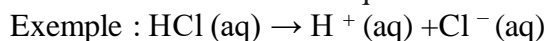
Année universitaire : 2023-2024

## Chapitre III : Equilibre acido-basique (Partiel)

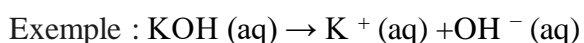
### 1-Définition :

#### 1-1- Définition d'Arrhenius Ostwald (1884)

- Un **acide** est une substance qui donne les ions  $H^+$  dans l'eau.

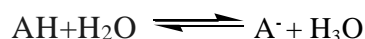


- Une **base** est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des ions hydroxyde  $OH^-$ .

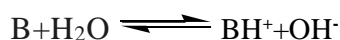



#### 1-2- Définition de Brønsted Lowry (1923)

- **Un acide** est un donneur de proton, c'est-à-dire une espèce susceptible de libérer (céder) un ou plusieurs proton  $H^+$  ;



- **Une base** est une accepteuse de proton, donc une espèce susceptible de capter un ou plusieurs proton  $H^+$

Brønsted                  Lowry

perte d'un ion  $H^+$

Acide / base

gain d'un ion  $H^+$

#### 1-3 Définition de Lewis

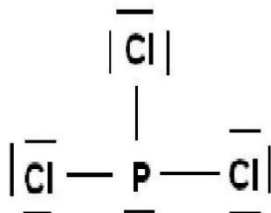
L'acide est toute espèce pouvant accepter un doublet électronique libre

Exemple :  $BF_3$



Une base est toute espèce pouvant donner un doublet électronique libre

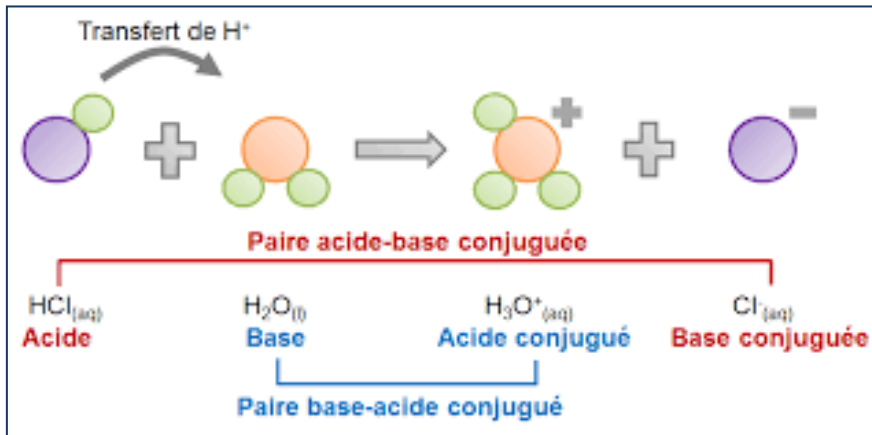
Exemple:  $PCl_3$



### 2-Couple acide / base :

Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré et inversement. C'est-à-dire à chaque acide correspond une base conjuguée, formant un couple paire **acide/ base conjuguée** :

**Exemple :**



Couple : acide/base conjuguée



Couple : acide conjugué /base



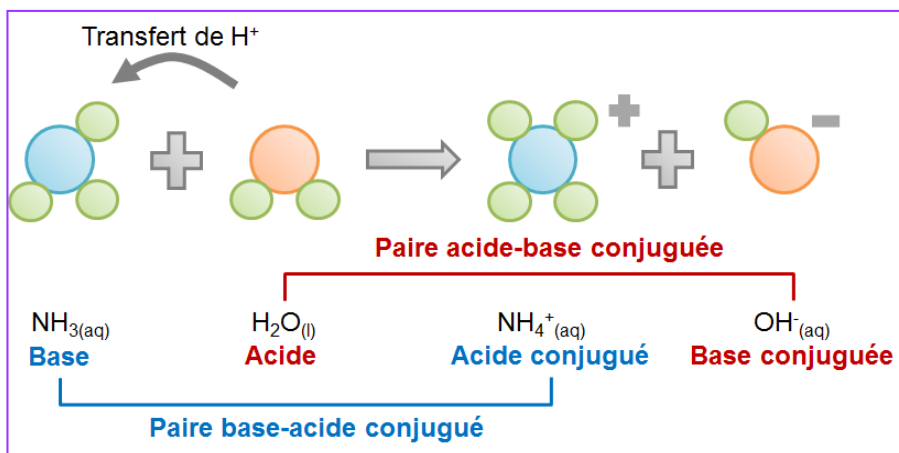
**Exemple :**



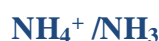
A chaque base correspond un acide conjugué, formant ainsi le couple paire



Un couple acide /base est constitué d'un acide et d'une base conjuguée ou d'un acide conjugué et d'une base qui s'obtiennent l'un à partir de l'autre par échange (gain ou perte) d'un proton.



Couple : acide conjugué/ base



Couple : acide /base conjuguée

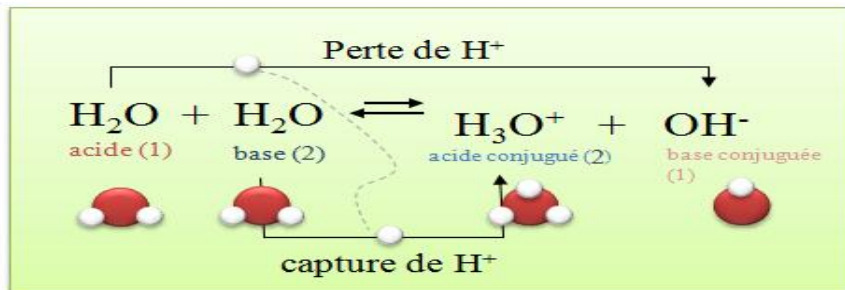


Une réaction acido-basique est constituée de 2 couples différents : acide/ base conjuguée et acide conjugué/ base

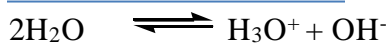
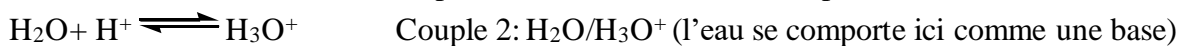
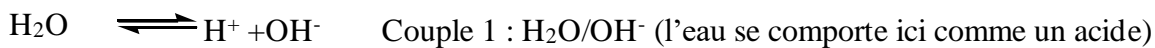
### 3-Le produit ionique

Une espèce pouvant être à la fois une base et un acide est une espèce **amphotère**.

Exemple : l'eau (H<sub>2</sub>O) est une espèce amphotère car il joue le rôle d'un acide dans le couple H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> et se comporte comme une base dans le couple H<sub>2</sub>O/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



Le caractère amphotère de l'eau se traduit par la réaction suivante:



$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

La constante d'équilibre **Ke**, appelée **produit ionique de l'eau**

La valeur de Ke dépend de la température :  $K_e = 10^{-14}$

$$\text{p}K_e = -\log K_e$$

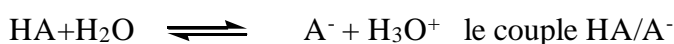
Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \Rightarrow$  **Solution neutre**

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow$  **Solution acide**

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow$  **Solution basique**

### 4-La constante d'acidité :

HA est un acide faible, la réaction de dissociation de HA dans l'eau :



La constante d'équilibre de dissociation de cette réaction s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$K_a$ : appelée **la constante d'acidité** d'un couple acide / base conjuguée (HA/A<sup>-</sup>)

On utilise généralement le  $\text{p}K_a$  pour déterminer la force d'un acide

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}; \text{p}K_a = -\log K_a$$

**Plus la valeur de la constante  $K_a$  est petite, la valeur de  $\text{p}K_a$  est grande, plus un acide est faible (dissociation partielle). Un acide est faible si la dissociation est partielle (une réaction équilibrée) le  $\text{p}K_a > 0$**

Plus la valeur de la constante **Ka est grande**, la valeur de **pKa est faible**, plus un **acide est fort (dissociation complète)**. **Un acide est fort** s'il est **totaleme nt dissocié** dans l'eau et **Ka > 1** (pKa < 0)

### 5-La constante de basicité :

B est une base faible , sa dissociation dans l'eau est partielle :



La constante d'équilibre de cette réaction :

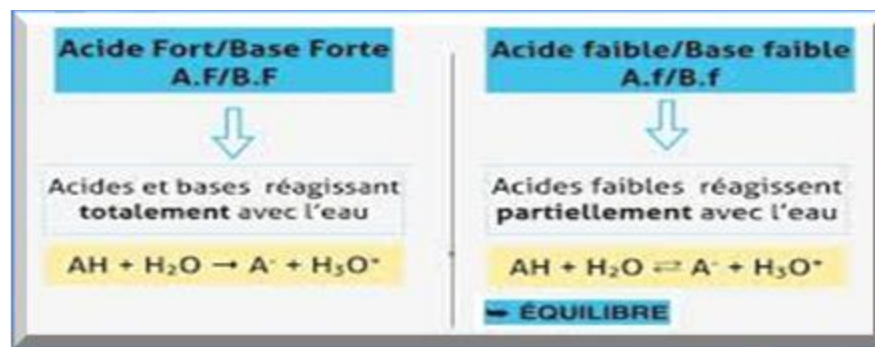
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} ; K_b: \text{est appelée la constant de basicité}$$

On définit le pK<sub>b</sub> du couple acide/base :

$$K_b = 10^{-pK_b} ; pK_b = -\log K_b$$

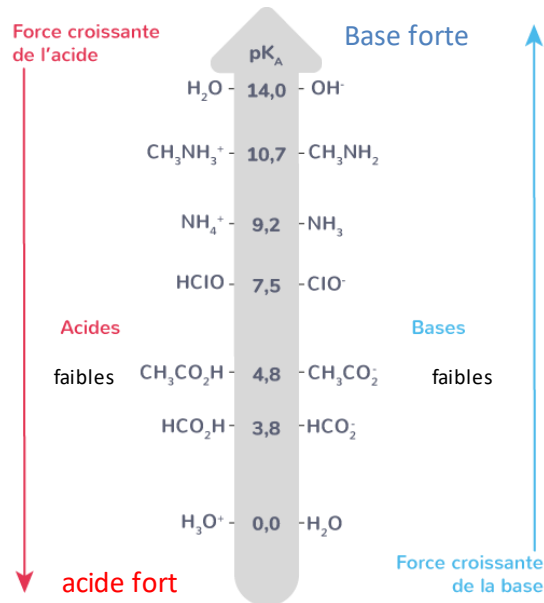
La constante de basicité permet un classement des bases en fonction de leur force. En effet, **plus la valeur de la constante K<sub>b</sub> est basse** ⇒ **la valeur de pK<sub>b</sub> est grande**, plus la **base est faible (dissociation partielle)**. **La base est faible** si **la dissociation est partielle** (une réaction équilibrée) le **pK<sub>b</sub> > 0** et **pKa < pKe**.

Plus la constante **K<sub>b</sub> est grande** ⇒ **la valeur de pK<sub>b</sub> est faible**, plus la **base est forte (dissociation complète)**. **Une base est forte** si elle est **totaleme nt dissociée** dans l'eau le **K<sub>b</sub> > 1** (pK<sub>b</sub> < 0 et pKa > pKe)



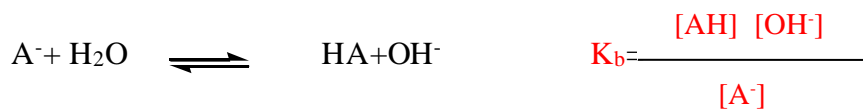
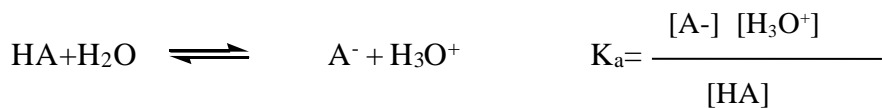
On utilise le pka pour comparer la force des acides et des bases. Pour un couple acide-base, plus l'acide est fort et plus la base conjuguée est faible et inversement. On peut résumer tout cela par le schéma représenté ci-dessous ;

Par exemple, dans le couple acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH)/ acétate (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), l'acide acétique est faible et son acétate est une base faible (pKa= 4,76).



### 6-La relation entre Ka et Kb

Un couple acide / base est caractérisé à la fois par K<sub>a</sub> de son acide ou par K<sub>b</sub> de sa base conjuguée



La constante de basicité est liée à la constante d'acidité du couple :

$$K_a \times K_b = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]} \times \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

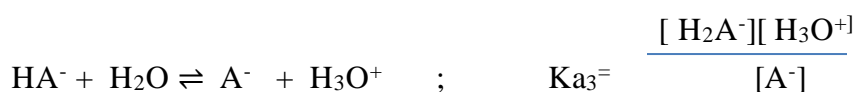
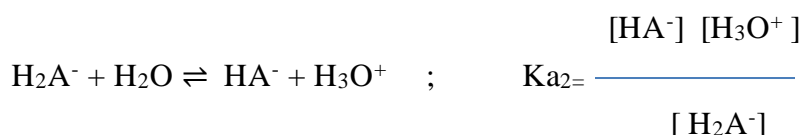
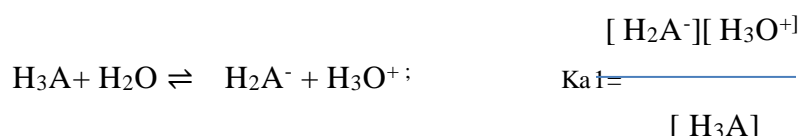
$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \Rightarrow -\log(K_a \cdot K_b) = -\log K_e = -\log(10^{-14})$$

$pK_a + pK_b = 14$

### 7-Les polyacides:

Un polyacide est un acide qui a la possibilité de libérer en solution aqueuse plusieurs ions H<sup>+</sup> (déprotonation) par opposition aux monoacides qui ne peuvent en libérer qu'un. Cette libération de protons se fait de manière successive, chaque formation de proton correspond à une réaction acido-basique qui possède une constante d'acidité définie. La déprotonation successive d'un polyacide correspond à des valeurs **décroissantes** des constantes d'acidité.

La dissociation d'un triacide dans l'eau se fait par étape :



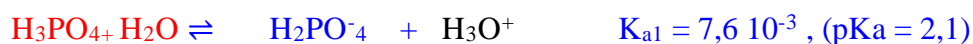
$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$$

H<sub>3</sub>A est plus fort que H<sub>2</sub>A<sup>-</sup> plus fort que HA<sup>2-</sup>

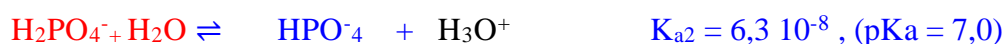
$$0 < pK_{a1} < 4 ; 4 < pK_{a2} < 7 ; 7 < pK_{a3} < 14$$

Exemples : l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un triacide

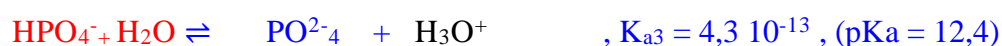
La première correspond au couple **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>**,



la seconde au couple **H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**,



et la troisième au couple **HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**



On constate que la première acidité est plus forte que la seconde, elle même supérieure à la troisième.

$$\text{La constante d'acidité totale: } K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} = 2,05 \cdot 10^{-22} \text{ mol/l}$$