

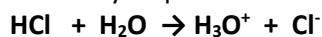
## LES EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

### Introduction :

Il est très important de comprendre les réactions acido-basiques pour bien saisir les processus physiologiques et biochimique dans l'organisme.

Les réactions acide-base sont basées sur un transfert de proton entre un acide et une base.

Selon Bronsted un acide est un donneur de proton et une base est un accepteur de proton, ainsi lors de la réaction de l'eau sur l'acide chlorhydrique :



La molécule de HCl a cédé un proton à la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , c'est un acide. La molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  a accepté un proton donc est une base.

### I) Définitions :

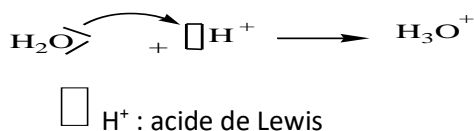
#### 1) Acide et base selon BRONSTED :

-Un acide est un donneur de protons :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

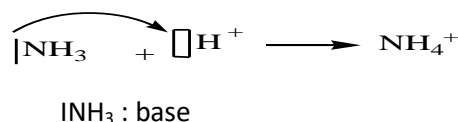
-Un base est un accepteur de protons :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

#### 2) Acide et base selon Lewis :

- un acide est un corps capable d'accepter un doublet électronique :



- Une base est un corps capable de donner un doublet électronique :



#### 3) Couple acide/base conjuguée

L'acide et la base sont dits "conjugués" ; ils forment un couple acido-basique noté : acide / base.

**Exemple:**  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  couple:  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

L'ion acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est la base conjuguée de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$  : couple  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$

L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  est l'acide conjugué de la base  $\text{NH}_3$

**4) Ampholyte :** Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites "amphotères".

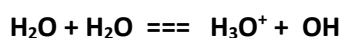
**Exemple :** Considérons les deux couples suivants :

**couple 1 :**  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$  :  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

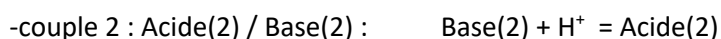
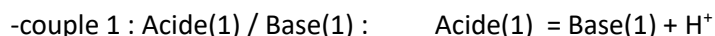
**couple 2 :**  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$  :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$

H<sub>2</sub>O est un ampholyte, 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>

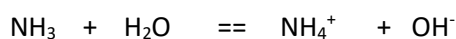
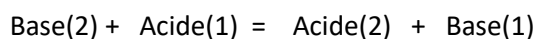
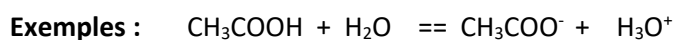
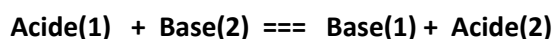
- Le caractère ampholyte de l'eau se traduit alors par la superposition des deux réactions :



**5. Réactions acido-basiques :** Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échangent des protons :

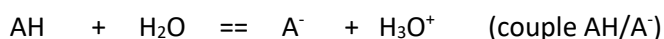


Réaction acido-basique :



**6. Force des acides et des bases :** Constante d'acidité et de basicité.

- Lorsqu'un acide AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation :



- La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée « constante d'acidité » K<sub>a</sub>, s'écrit :

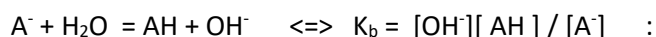
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

K<sub>a</sub> - constante d'acidité

\*Pour des raisons de simplicité dans les calculs on pose:      pK<sub>a</sub> = - log K<sub>a</sub>

Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K<sub>a</sub> est grand, plus pK<sub>a</sub> est petit : acidité croissante  $\Leftrightarrow$  K<sub>a</sub>↑ ; pK<sub>a</sub>↓

- Lorsqu'une base A<sup>-</sup> est mise dans l'eau, il se produit une dissociation :



K<sub>b</sub>-constante de basicité

\*Pour des raisons de simplicité dans les calculs on pose: on pose pK<sub>b</sub> = -logK<sub>b</sub>

Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante K<sub>b</sub> du couple acido-basique AH/A<sup>-</sup> est forte, plus le pK<sub>b</sub> est faible.

$\Rightarrow$  basicité croissante  $\Leftrightarrow$  K<sub>b</sub>↑ ; pK<sub>b</sub>↓

On a le produit :    K<sub>a</sub>.K<sub>b</sub> = 10<sup>-14</sup>

alors :

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

On utilise uniquement le pK<sub>a</sub> pour comparer la force des acides et des bases.

**II) Auto-ionisation de l'eau et le pH (potentiel d'hydrogène) :**

**1) Le produit ionique de l'eau :**

L'équilibre d'auto-ionisation de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_e$  appelée "produit ionique" de l'eau.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Dans l'eau pure :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$  donc le milieu est neutre.

\* D'après le principe De Le Chatelier, si on ajoute des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche sens 2. Par conséquent les ions  $\text{OH}^-$  diminuent.  
Soit  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol/l}$  ; il en résulte que  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$  alors le milieu est acide.

\* D'après le principe De Le Chatelier, si on ajoute des ions  $\text{OH}^-$  l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche sens 2. Par conséquent les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminuent.  
Soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$  ; il en résulte que  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/l}$  alors le milieu est basique..

## 2) Notion du pH :

Le pH est une grandeur sans unité. Un indice qui permet de mesurer l'activité de l'ion hydrogène  $\text{H}^+$  dans une solution.

Pour un milieu donné, le pH est fonction de la concentration en ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), Il est donné par la relation suivante :

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

De même on peut définir le pOH d'une solution basique :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Puisque :  $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \Rightarrow$  alors :  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  , alors le pH d'une base est :

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

D'où :

\* une solution est acide si la concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} < 7$

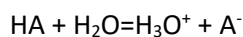
\* une solution est basique si la concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} > 7$

\* une solution est neutre si les concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 7$

**Mesure du pH :** Pour mesurer le pH d'une solution on utilise des pH-mètre ou des indicateurs colorés.

## III) Calcul du pH des acides et des bases :

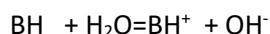
**1) pH d'un acide fort :** Un acide fort est un acide qui se dissocie totalement.



Si  $C_a$  est la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en mol /l alors :

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

**2) pH d'une base forte :** Une base forte est une base qui se dissocie totalement.



Si  $C_b$  est la concentration en ions  $\text{OH}^-$  en mol /l alors :  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C_b$

Or :  $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow$

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

**3) pH d'un acide faible :** Un acide faible est un acide qui se dissocie faiblement.



Cette réaction est caractérisée par une constante d'acidité:

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

On considère les approximations suivantes :

**-Neutralité électrique :** il y a autant d'ions de charges positives que négatives

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \text{milieu acide on néglige } [\text{OH}^-] \text{ devant } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

**-Conservation de masse :**  $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

HA est un acide faible donc se dissocie faiblement on considère que  $[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$

on peut négliger  $[\text{A}^-]$  devant  $[\text{HA}] \Rightarrow C = [\text{HA}]$ .

$$\text{Alors : } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_a \cdot C)^{1/2}$$

Comme  $\text{p}K_a = -\log K_a$  ; alors le pH d'un acide faible est :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log C_a)$$

**4) pH d'une base faible :** Une base faible est une base qui se dissocie faiblement.



Cette réaction est caractérisée par une constante de basicité:  $K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}]$

On considère les approximations suivantes :

**-Neutralité électrique :** il y a autant d'ions de charges positives que négatives

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \quad \text{milieu basique on néglige } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ devant } [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$$

**-Conservation de masse :**  $C = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$

B est une base faible donc se dissocie faiblement on considère que  $[\text{B}] \gg [\text{BH}^+]$  ; on peut

négliger  $[\text{BH}^+]$  devant  $[\text{B}] \Rightarrow C = [\text{B}]$ .

$$\text{Alors : } K_b = [\text{OH}^-]^2 / C_b \Rightarrow [\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_b)^{1/2} \Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(K_b \cdot C_b)^{1/2}$$

Comme  $\text{p}K_b = -\log K_b$  ; alors le pOH d'une base faible est :  $\text{pOH} = 1/2 (\text{p}K_b - \log C_b)$

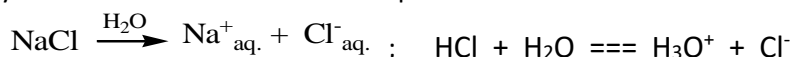
Comme :  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$  et  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  alors le pH d'une base faible est :

$$\text{PH} = 7 + 1/2\text{p}K_a + 1/2\log C_b$$

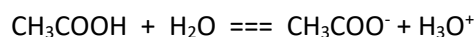
**5) Coefficient de dissociation  $\alpha$ :**

En solution aqueuse certains composés se présente sous des ions, on les appelle des électrolyte. On distingue des électrolytes forts et des électrolytes faibles.

a- électrolyte fort : ce sont des substances qui se dissocient totalement dans l'eau

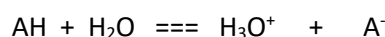


b- électrolyte faible : ce sont des substances qui se dissocient faiblement dans l'eau



La force d'un électrolyte peut être caractérisée par son coefficient de dissociation ionique ou (degré de dissociation) appelé  $\alpha$ .

$\alpha = n^{\text{bre}} \text{ de moles dissociés à l'équilibre} / n^{\text{bre}} \text{ de moles dissoutes initialement} : 0 < \alpha < 1$



A t=0  $C_0$  0 0

A t=équilibre  $C_0(1-\alpha)$   $C\alpha$   $C\alpha$

$$K_a = (C\alpha)^2 / C(1-\alpha) = C\alpha^2 / 1-\alpha \Rightarrow \text{on néglige } \alpha \text{ devant } 1 \Rightarrow$$

$$\alpha = (K_a/C)^{1/2}$$

Quand  $C \downarrow$  alors  $\alpha \uparrow \Rightarrow$  donc la dissociation augmente par la dilution  $\Rightarrow$  **la loi de dilution d'Oswald.**

**Exercice:** Quel est le pH:

a) d'une solution de HCl  $10^{-2}\text{M}$ .  $\Rightarrow$  HCl est un acide fort :  $\text{pH} = -\log C_a = -\log 10^{-2} = 2$ .

b) d'une solution de NaOH  $0,03\text{M}$ .  $\Rightarrow$  NaOH est une base forte:  $\text{pH} = 14 + \log C_b$ .

$$\text{pH} = 14 + \log 0,03 = 12,48$$

c) d'une solution de HF  $0,12\text{M}$ : ( $\text{p}K_{\text{aHF}} = 3,10$ )  $\Rightarrow$  HF est acide faible :  $\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\log C_a$

$$\text{pH} = 1/2(3,10 - \log 0,12) = 2,05$$

d) d'une solution de  $\text{NH}_3$   $0,05\text{M}$   $\Rightarrow$   $\text{NH}_3$  est une base faible :  $\text{p}K_{\text{bNH}_3} = 4,76$ .

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_a + 1/2\log C_b = 7 + 1/2(14 - \text{p}K_b) + 1/2\log C_b = 14 - 1/2 \cdot 4,76 + 1/2\log 0,05 = 10,97$$

e) d'une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,4\text{M}$  on donne : ( $\text{p}K_{\text{aHF}} = 3,10$  ;  $\text{p}K_{\text{bNH}_3} = 4,76$ )

$\Rightarrow \text{NH}_4\text{F}$  est un sel formé d'un acide faible HF et d'une base faible  $\text{NH}_3$  :

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_{\text{aHF}} + 1/2\text{p}K_{\text{bNH}_3} = 1/2 \cdot 3,10 + 1/2(14 - \text{p}K_{\text{bNH}_3}) = 6,17$$

f) d'une solution de NaCl  $0,5\text{M}$ .  $\Rightarrow$  NaCl est sel formé d'un acide fort HCl et d'une base forte

NaOH :  $\Rightarrow \text{pH} = 7$  le milieu est neutre

#### IV) Les Solutions Tampons:

On appelle solution tampon, les solutions formées par un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée et inversement.

**Exemples :** Couple 1:  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$  Couple 2:  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$

Soit l'équilibre suivant :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

On a :  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$ . On pose :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2$

On a alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_a \cdot C_1 / C_2$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot [\text{acide}] / [\text{base conjuguée}]$$

Si  $C_1 = C_2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$

$$\text{Si } C_1 \neq C_2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot C_1/C_2 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log C_2/C_1$$

Donc le pH d'une solution tampon est :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{base conjugué}] / [\text{acide}]$

**\*Propriétés des solutions tampons :**

-Les solutions tampons sont indispensables pour la standardisation des pH-mètres. On les utilise en cinétique chimique, en chimie organique, chaque fois qu'il faut travailler dans un milieu de pH contrôlé.

-Elles sont peu sensible à la dilution, leur pH n'est pas fonction de leur concentration.

-Leur pH varie peu, sin on leur ajoute des quantités modérées d'acide ou de base.

-Le rôle des solutions tampons est particulièrement important dans les milieux biologiques.

Par exemple elles maintiennent le pH du sang humain constant.

\*Quelques systèmes tampon garantissent le maintien de la stabilisation du pH sanguin

-le tampon formé par le couple :  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  ( $\text{p}K_a = 6,1$ )

- le tampon formé par le couple :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_a = 6,8$ )

- le tampon formé par le couple : protéine / anion protéique ( $\text{p}K_a = 8,25$ )

**L'équilibre acido-basique, ou homéostasie du pH est une fonction du corps humain qui vise à réguler le pH du plasma. Le pH plasmatique varie normalement de 7,38 à 7,42. On parle d'acidose en cas de diminution du pH et d'alcalose en cas d'augmentation de celui-ci. La régulation du pH fait appel à de nombreux systèmes (la fonction respiratoire, le rein, les protéines, etc).source : Wikipédia**

## VI) pH des solutions salines. Courbes de neutralisation

### 1. pH d'une solution d'un sel d'un acide fort d'une base forte

Exemple : NaCl (chlorure de sodium) :

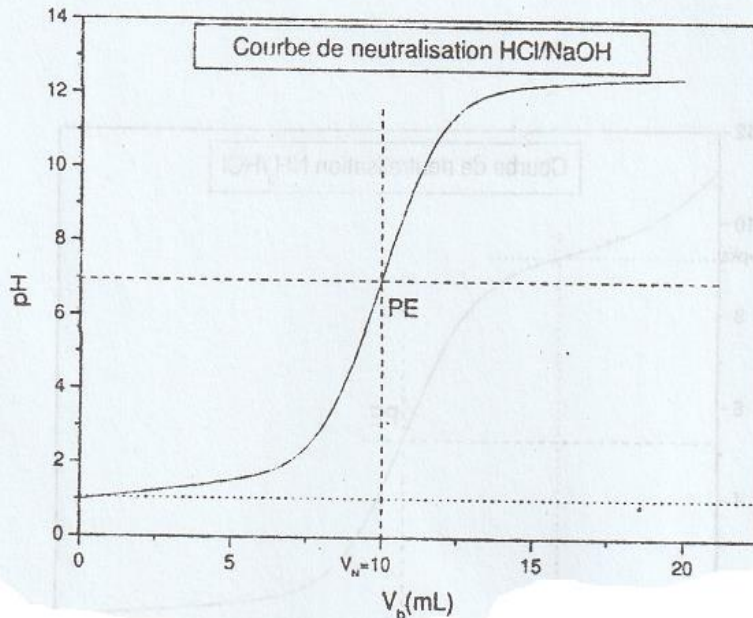
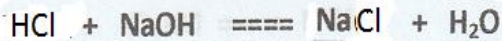


En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :  $\text{NaCl (solide)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$\text{Cl}^-$  : base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl); il ne participe à aucun équilibre chimique  
 $\text{Na}^+$  : ion spectateur, acide conjugué (très faible) d'une base forte (NaOH); il ne participe à aucun équilibre chimique.

$\Rightarrow \text{pH} = 7$  Le milieu est neutre

## Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte



initialement :

$$\text{pH} = -\log a/v_a$$

$$a > b : \text{pH} = -\log (a-b)/v_t$$

$a = b$  :  $\text{pH} = 7$  (milieu neutre)

$$b > a : 14 + \log(b-a) / v_t$$

Lorsque on est en présence des quantités d'acide et de base équivalente ( $a=b$ ), le pH de la solution est alors égal à 7 (milieu neutre), le point E de la courbe est appelé le point d'équivalence (PE). Dans le domaine où l'acide est en excès ( $a > b$ ) ; le pH de la solution est déterminé par la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Alors que dans le domaine où la base est en excès ( $a < b$ ), le pH de la solution est déterminé par la concentration en ion  $\text{OH}^-$ .

## 2. pH d'une solution d'un sel de base faible et d'un acide fort

Exemple :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (chlorure d'ammonium) :  $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$   
 acide fort      base faible      sel

• En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$\text{Cl}^-$  : ion spectateur, base conjuguée très faible d'un acide fort (HCl)

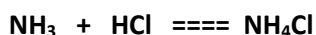
$\text{NH}_4^+$  : acide conjugué (faible) de la base faible  $\text{NH}_3$

$\Rightarrow$  Si  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+]$  (acide faiblement dissocié)

$\Rightarrow$  on a un pH d'un acide faible

$$\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log[\text{NH}_4^+]) = 1/2 (\text{pK}_a - \log C_a)$$

### Courbe de neutralisation d'une base faible par un acide fort



initialement :

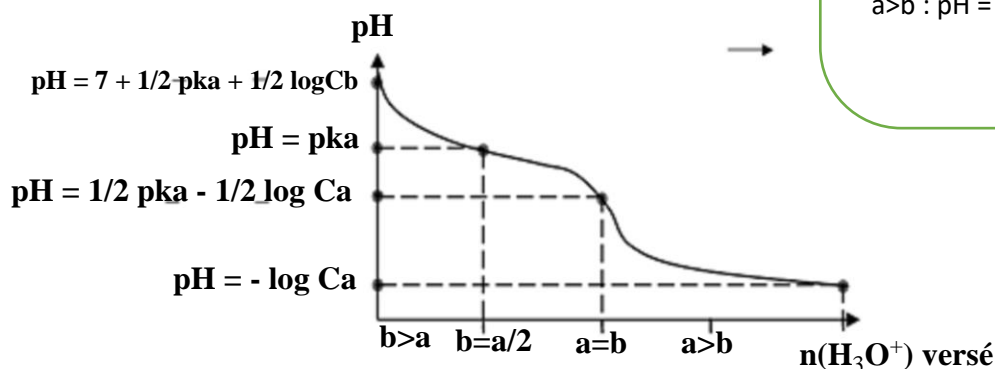
$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pKa} + 1/2 \log b/Vb$$

$$b > a : \text{pH} = \text{pKa} + \log (b-a)/Vt$$

$$b = a/2 : \text{pH} = \text{pKa}$$

$$a = b : \text{pH} = 1/2 \text{pKa} - 1/2 \log a/Vt$$

$$a > b : \text{pH} = -\log (a-b) / vt$$

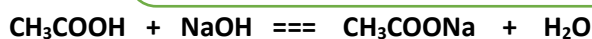
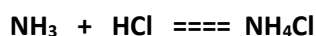


Dans la courbe de neutralisation d'une base faible par un acide fort, le point d'équivalence correspondant (PE) correspond à ( $n_a = n_b$ ), le pH est celui d'un acide faible  $\Rightarrow \text{pH} = 1/2 \text{pKa} - 1/2 \log c_a$ . Au point de demi-équivalence, lorsque la moitié de la base est neutralisée ( $n_a = n_b/2$ ), le pH de la solution est égale au pKa. Dans le domaine où la base est en excès ( $n_b > n_a$ ) ; le pH de la solution est celui d'une solution tampon. Alors que dans le domaine où l'acide est en excès ( $n_b < n_a$ ), le pH de la solution est celui d'un acide faible.

### 3. pH d'une solution d'un sel

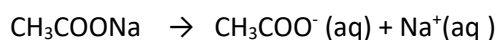
Exemple :  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acétate)

### Courbe de neutralisation d'une base faible par un acide fort



acide faible      base forte      sel      eau

- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



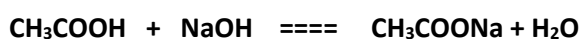
$\text{Na}^+$  : ion spectateur, acide conjugué très faible d'une base forte ( $\text{NaOH}$ )

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  : base conjuguée (faible) de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pKa} = 4,8$ )

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  (base faiblement dissociée)

$\Rightarrow \text{pH d'une base faible} \Rightarrow \text{pH} = 7 + 1/2 \text{pKa} + 1/2 \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 7 + 1/2 \text{pKa} + 1/2 \log C_b$

### Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte





initialement :

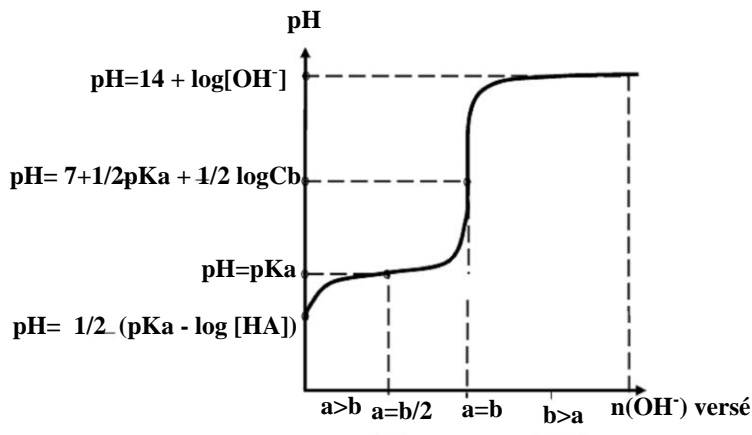
$$\text{pH} = 1/2\text{pK}_a - 1/2\log a/V_a$$

$$a > b : \text{pH} = \text{pK}_a + \log (a-b)/V_t$$

$$a = b/2 : \text{pH} = \text{pK}_a$$

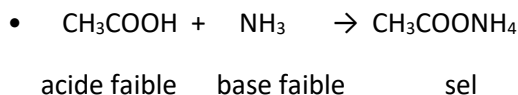
$$a = b : \text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_a + 1/2 \log b/V_t$$

$$b > a : \text{pH} = 14 + \log b/V_t$$



Dans la courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte, le point d'équivalence correspondant (PE) correspond à ( $n_a = n_b$ ), le pH est celui d'une base faible  $\Rightarrow \text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_a + 1/2 \log c_b$ . Au point de demi-équivalence, lorsque la moitié de l'acide est neutralisé ( $n_b = n_a/2$ ), le pH de la solution est égale au  $\text{pK}_a$ . Dans le domaine où l'acide est en excès ( $n_a > n_b$ ) ; le pH de la solution est celui d'une solution tampon. Alors que dans le domaine où la base est en excès ( $n_a < n_b$ ), le pH de la solution est celui d'une base forte.

#### 4. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible.



$\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acétate d'ammonium) de concentration ( $C = [\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ ). Or, le mélange d'un acide faible et d'une base faible donne une solution faiblement acide ou faiblement basique  $\Rightarrow \text{pH}$  est voisin de 7  $\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{pK}_{a_{\text{acide}}} + \text{pK}_{a_{\text{base}}})$

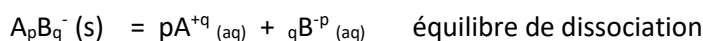
## VI. EQUILIBRES DE SOLUBILITE

### 1. Solubilité et produit de solubilité.

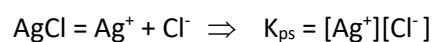
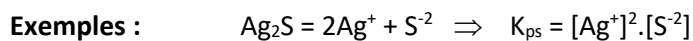
• Certains composés chimiques sont peu solubles dans l'eau :

Exemples :  $\text{AgCl}$  ;  $\text{PbCl}_2$  ;  $\text{BaSO}_4$  ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ;  $\text{Ag}(\text{OH})$  ...

seul une très faible concentration passe à l'état dissous, on est en présence du solide en équilibre avec ses ions.

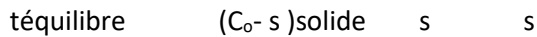
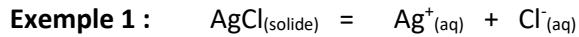


Loi d'action de masse :  $K_{ps} = [\text{A}^{+q}]_{(aq)}[\text{B}^{-p}]_{(aq)} \Rightarrow K_{ps}$  : produit de solubilité

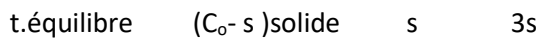
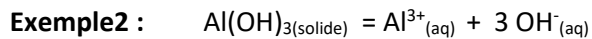


La Solubilité  $s$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) : est le nombre maximal de moles d'un sel pouvant être dissout dans un litre d'eau. On obtient alors une solution saturée, si on ajoute du solide : la solubilité reste inchangée.

## 2. Relation entre $K_{ps}$ et $S$



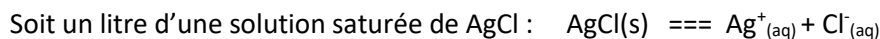
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} \text{ soit } s = 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq.}} [\text{OH}^-]_{\text{éq.}}^3 = s(3s)^3 = 27 s^4 = 3 \cdot 10^{-34}$$

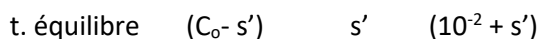
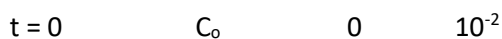
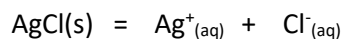
$$\Rightarrow s = [K_{ps}/27]^{1/4} = [3 \cdot 10^{-34}/27]^{1/4} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

## 3. Effet de l'addition d'un ion commun sur la solubilité.



A cette solution on ajoute des ions  $\text{Cl}^-$  sous forme de NaCl solide (le volume reste 1 L). D'après le principe de modération de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens 2, sens de la formation de  $\text{AgCl}(s)$ , la solubilité de AgCl en présence de NaCl va DIMINUER.

*Exemple :* si on ajoute  $10^{-2}$  mole de NaCl solide



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} = s' (s' + 10^{-2})$$

Or on a vu que dans l'eau la solubilité  $s$  de (AgCl) est égale à  $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Puisque  $s' < s$ , on peut négliger  $s'$  devant  $10^{-2}$

$$\text{D'où : } K_{ps} = s' \cdot 10^{-2} \Rightarrow s' = K_{ps} / 10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-10} / 10^{-2} \Rightarrow s' = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

Donc :  $s' < s \Rightarrow$  l'addition d'un ion commun diminue la solubilité