

## Chapitre. 3. Les solutions ioniques. Acides et Bases :

### III.1.1 L'équilibre de dissociation ionique

#### III.1 La dissociation ionique

La dissociation ionique est l'apparition d'ions lors de la mise en solution de certaines substances appelées électrolytes.

Une solution électrolytique conduit le courant électrique, car elle contient des ions mobiles qui assurent le passage du courant.

Exemples :

- 1) L'équation de la réaction associée à { la dissolution du chlorure de sodium sel de table } dans l'eau s'écrit :



La solution aqueuse de chlorure de sodium est notée :  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Elle ne contient pas d'entités  $\text{Na Cl}$ , mais des ions solvatés mobiles ions entourés par des molécules de solvant : c'est une solution électrolytique.

Remarque :

Lors de sa mise en solution, un solide ionique est, tant que la solution n'est pas saturée, totalement dissocié en ions solvatés.

- 2) Dissolution d'un gaz polaire dans l'eau :

L'équation de la réaction associée { la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau

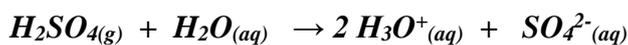


La solution aqueuse de chlorure d'hydrogène est notée :  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

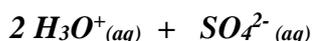
Elle ne contient pas de molécules  $\text{HCl}$ , mais des ions solvatés mobiles (ions entourés par des molécules de solvant) : c'est une solution électrolytique.

- 3) Dissolution de liquides polaires dans l'eau :

L'équation de la réaction associée { la dissolution de l'acide sulfurique s'écrit :



La solution aqueuse d'acide sulfurique ne contient pas de molécules  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , elle contient des ions solvatés mobiles : c'est une solution électrolytique, notée :



#### III.2 L'équilibre de dissociation :

L'idée d'Arrhénius : certaines substances se dissocient en solution sous forme d'ions. La dissociation ionique est un équilibre.

Il existe deux types d'électrolytes selon l'importance de la réaction de dissociation :

- Les électrolytes forts : grande conductivité, forte dissociation ;

- Les électrolytes faibles : faible conductivité, faible dissociation

*Les composés covalents polaires forment, en général, deux catégories correspondant aux deux types d'électrolytes.*

*Exemple :*

*Electrolyte fort : HCl ;*

*Electrolyte faible : CH<sub>3</sub>COOH*

### **III.2 .1 Ordre de grandeur du coefficient de dissociation :**

*Pour caractériser l'état d'un électrolyte en solution, il est commode d'introduire un nombre, appelé coefficient de dissociation est défini par :*

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées à l'équilibre}}{\text{nombre de moles dissoutes initialement}}$$

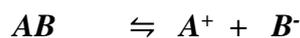
*$\alpha$  : compris entre 0 et 1 ; il indique la fraction du nombre de moles initiales qui passent l'état d'ions.*

*Dans le cas des électrolytes forts,  $\alpha$  est voisin de 1.*

*Le coefficient de dissociation est relié simplement à la constante d'action de masse.*

*Exemple :*

*Considérons l'ionisation d'un électrolyte AB , qui s'ionise en A<sup>+</sup> et B<sup>-</sup>.*



*Concentration initiales :*                     $c$                      $0$                      $0$

*Concentration à l'équilibre :*     $c(1 - \alpha)$                      $c \alpha$                      $c \alpha$

*Appliquant la loi d'action de masse :*

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

*Il apparaît la constante de dissociation de l'électrolyte. Nous avons la relation*

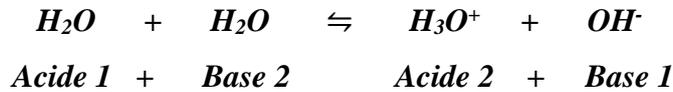
$$K_c = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)} ; \quad \text{soit} \quad \frac{K_c}{c} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

*Dans l'intervalle { 0,1} de définition de  $\alpha$  , la quantité  $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$  varie dans le même sens que  $\alpha$ .*

*Donc  $\alpha$  varie comme  $\frac{K_c}{c}$ . Ainsi plus la concentration est grande, plus  $\alpha$  est faible. Plus la concentration est faible plus la dissociation est grande. On peut conclure que la dilution augmente la dissociation.*

### III.2.2 L'auto-Ionisation de l'eau :

L'eau conduit très faiblement le courant électrique, il y a dans l'eau présence d'espèces ionisées. L'eau contient des ions, ils proviennent de l'autodissociation elle-même.



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

es mesures de conductivité électrique de l'eau pure montrent que la fraction ionisée est extrêmement faible :  $\alpha \approx 10^{-7}$ . Le terme du dénominateur de l'expression de la loi de GULDBERG et WAAGE doit être considéré comme une constante étant donnée l'infime fraction des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  qui passe à l'état d'ions. On a donc, à température donnée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_e$$

$K_e$  : Constante ionique de l'eau ; ne dépend que de la température.

$$\text{A } 25^\circ\text{C } K_e = 10^{-14}$$

La constante  $K_e$  augmente avec la température. Entre  $0^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ ,  $K_e$  est multiplié par 100.

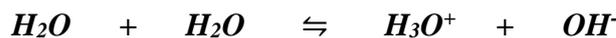
### III.3 La notion de pH— indice de Sørensen :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

La concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ . On étend l'emploi du symbole de Sorensen à la désignation d'autres grandeurs :  $\text{p}x - \log x$ .

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-], \text{ comme } [\text{OH}^-]. [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}, \text{ il suit que : } \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

La dissociation ionique de l'eau s'écrit :



Cette réaction est très limitée. Des mesures de conductivité électrique ont montré qu'à  $25^\circ\text{C}$ , la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  égale à celle des ions  $\text{OH}^-$  n'est que  $1.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Conséquences :

Une telle solution est dite neutre si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ , son  $\text{pH} = 7$

Une solution est acide si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$ , c'est-à-dire son  $\text{pH} < 7$

Une solution est basique si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ , c'est-à-dire son  $\text{pH} > 7$

**Remarque:**

*Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pKa mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.*

### **III.4 Force ionique et modèle de Debye-Hückel :**

*Dans la plupart des situations, l'activité d'un électrolyte (soluté) s'exprime par sa concentration. Lorsque la concentration de vient trop élevée ( $C > 0,05 \text{ M}$ ), il peut être nécessaire de devoir corrigé le terme d'activité par l'introduction du coefficient d'activité  $\gamma$  :  
 $a = \gamma \cdot C$*

*Le modèle de Debye-Hückel (1923) sert à calculer ce coefficient d'activité. Le modèle repose sur la modélisation de l'écart à l'idéalité des solutions par l'effet dû aux interactions électrostatiques entre les ions de la solution.*

*Le modèle de Debye-Hückel permet d'approcher la valeur expérimentale du coefficient d'activité  $\gamma$  par le calcul du coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  des ions présents dans un électrolyte fort (entièrement dissocié).  $\gamma_{\pm}$  correspond à la moyenne géométrique des coefficients d'activité du cation  $\gamma^{+}$  et de l'anion  $\gamma^{-}$ , et s'exprime pour un électrolyte  $A_a B_b$*



Par :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b)^{\frac{1}{(a+b)}}$$

*Dans la version très simplifiée du modèle par, le logarithme du coefficient d'activité du constituant X,  $\gamma_X$ , de charge  $z_X$  s'exprime par :*

$$\text{Ln } \gamma_X = -0,51 \cdot Z_X^2 \cdot \sqrt{I}$$

*Cette relation n'est valable que pour les très faibles forces ioniques ( $I < 0,1$ ). Dans le version seulement simplifiée du modèle de Debye-Hückel, l'expression de  $\log \gamma_X$  est :*

$$\text{Ln } \gamma_X = \frac{0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,0033 \cdot \alpha_X \cdot \sqrt{I}}$$

*Où I est la force ionique de la solution exprimée par :*

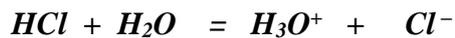
$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i \cdot z_i^2$$

*et  $\alpha_X$  est le diamètre de l'ion X hydraté exprimé en pm.*

*Quelques exemples de valeurs de  $\alpha_X$ .*

ion	$\alpha_X$ (pm)	ion	$\alpha_X$ (pm)
$H_3O^+, Al^{3+}, Fe^{3+}$	900	$Na^+, HCO_3^-$	425
$Mg^{2+}$	800	$OH^-, HS^-$	350
$Ca^{2+}, Fe^{2+}$	600	$K^+, Cl^-$	300

**Application : Calculons le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> par le modèle très simplifié. L'équation est :**



**Calcul de la force ionique :**

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

**Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :**

$$\ln \gamma_X = -0,51 \cdot Z_X^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\ln \gamma(H_3O^+) = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1} = -0,161$$

$$\ln \gamma(Cl^-) = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1} = -0,161$$

**Calcul du coefficient d'activité moyen :**

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b)^{\frac{1}{(a+b)}}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma^1(H_3O^+) \cdot \gamma^1(Cl^-))^{\frac{1}{(1+1)}}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,851$$

**Calcul du pH :**

$$pH = -\log a_{(H_3O^+)} = -\log([H_3O^+] \cdot \gamma_{\pm}) = 1,07$$

**Calculons le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> par le modèle simplifié.**

**Calcul des coefficients d'activités des électrolytes :**

$$\ln \gamma_X = \frac{0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,0033 \cdot \alpha_X \cdot \sqrt{I}}$$

$$\ln \gamma(H_3O^+) = \frac{0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 0,0033 \cdot 900 \cdot \sqrt{0,1}}$$

$$\ln \gamma(H_3O^+) = -0,0832$$

**Soit :  $\gamma(H_3O^+) = 0,920$**

$$\ln \gamma(Cl^-) = \frac{0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 0,0033 \cdot 300 \cdot \sqrt{0,1}}$$

**Soit :  $\ln \gamma(Cl^-) = 0,885$**

*Calcul du coefficient d'activité moyen :*

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b)^{\frac{1}{(a+b)}}$$
$$\gamma_{\pm} = (\gamma^1_{(H_3O^+)} \cdot \gamma^1_{(Cl^-)})^{\frac{1}{(1+1)}}$$
$$\gamma_{\pm} = 0,814$$

*Calcul du pH :*

$$pH = -\log a_{(H_3O^+)} = -\log([H_3O^+] \cdot \gamma_{\pm}) = 1,09$$

*La valeur expérimentale de Ph est : pH = 1,11*

- Si  $I < 0,02 \rightarrow \log \gamma_i = -\frac{z_i^2}{2} \sqrt{I}$
- Si  $0,02 < I < 0,2 \rightarrow \log \gamma_i = -\frac{z_i^2 \sqrt{I}}{2(1+\sqrt{I})}$   
( $z_i$  et  $c_i$  = charge et concentration de l'ion  $i$ )

*Exemple : NaCl 0,01 M :*

$$I = \frac{1}{2}(0,01+0,01) = 0,01 \rightarrow \log \gamma_i = -\frac{1}{2}\sqrt{0,01} = 0,05 \rightarrow \gamma_{Na^+} = \gamma_{Cl^-} = 0,89.$$

### **III.5. Les solutions ioniques. Acides et Bases :**

*Trois théories permettent d'expliquer le comportement acide ou basique de certaines substances. La première a été élaborée par Arrhenius. Elle fut suivie par la théorie de Bronsted- Lowry, deux chimistes qui l'ont émis presque en même temps. Celle-ci est plus générale que celle d'Arrhenius. Enfin la théorie de Lewis, la plus récente, englobe les deux autres théories.*

#### **III.5.1 Définition d'Arrhenius:**

*Un acide : c'est une substance qui donne des ions  $H^+$  dans l'eau.*

*L'idée d' Arrhénius : certaines substances se dissocient en solution sous forme d'ions.*

*Exemple:  $HCl_{(g)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$*

*$HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  ( électrolyte fort ).*

*Une base: c'est une substance qui donne des ions  $OH^-$  dans l'eau.*

*Exemple :  $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$*

### III.5.2 Définition de Bronsted-Lowry:

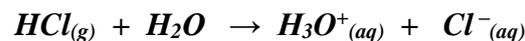
*Un acide : c'est une substance qui donne un  $H^+$  à une base.*

*Une base: c'est une substance qui reçoit un  $H^+$  d'un acide.*

*Selon cette théorie on voit que le concept d'acide nécessite la présence d'une base et vice et versa.*

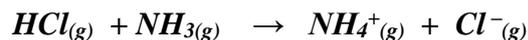
- *Cette définition est générale. Elle est valable, que les substances soient en solution ou non. Elle ne dépend pas de la nature de la solution (aqueuse ou non aqueuse).*

*Exemple :*



- *De plus selon Bronsted-Lowry, l'échange d'un proton ( $H^+$ ) ne se fait pas seulement en milieu aqueux mais peut aussi se faire en phase gazeuse.*

*Exemple :*



### III.5.3 Définition de Lewis:

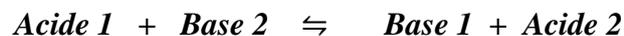
*Un acide: est un accepteur d'électrons ( $BrF_3$ ,  $H^+$ ,  $AlCl_3$ ),*

*Une base : est un donneur d'électrons ( $NH_3$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ).*

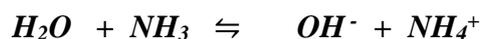
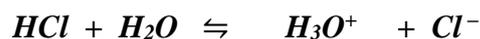
*La plupart des coordinats usuels peuvent être considérés comme des bases de Lewis et tous les cations sont des acides de Lewis.*

### III.6 Conséquences de la définition de BRONSTED :

- a) *Couple acide-base conjugués : Un acide réagit toujours avec une base selon le schéma :*

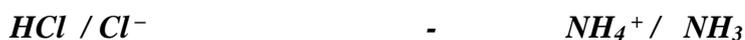


*Exemples :*



*à chaque base correspond un acide conjugué. Il y a donc formation de couples acide / base conjuguée (couples acido-basiques).*

*Quelques exemples : acide / base conjuguée*



*L'eau est un ampholyte (particule qui peut agir comme acide ou comme base).*

*b) Comportement de l'eau.*

*Les substances amphotères : soit la réaction directe des équilibres de dissociation dans l'eau :*



*L'eau capte le proton d'un acide.*

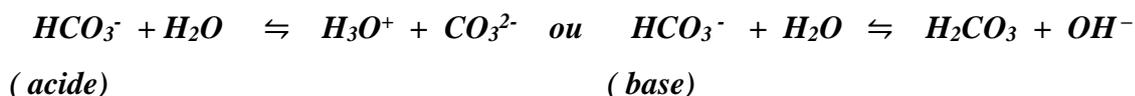
*Elle joue le rôle d'une base.*

*L'eau cède un proton à une base.*

*Elle joue le rôle d'un acide.*

*On dit que l'eau est un composé amphotère ou ampholyte.*

*Exemple :*



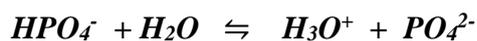
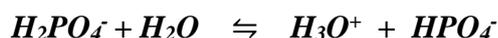
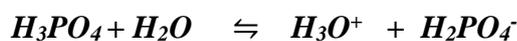
*c) Acidité et basicité multiples.*

*Molarité et normalité :*

*On distingue les monoacides (et les monobases) des polyacides et polybases). Ces derniers sont susceptibles de céder (ou de capter) plusieurs protons. On parlera de première, deuxième, ..., n-ième acidité (ou basicité).*

*Exemple :*

*L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est un triacide. Il subit trois dissociations successives :*



*Rappelons que la molarité d'une solution est le nombre de moles de soluté par litre de solution. On la désigne par lettre M.*

*La normalité d'une solution acide ou basique est le nombre total de moles de protons que peut céder (ou capter) un litre de solution.*

*Exemple : Une solution normale d'acide libère une mole de proton par dissociation complète.*

*Une solution normale de base capte une mole de proton par dissociation complète.*

*\*On désigne la normalité par lettre N.*

*HCl peut libérer une mole de  $H_3O^+$  par mole. Par suite, sa normalité est égale à sa molarité.*

*Une solution M/10 de HCl est de normalité N/10.*

*D'une façon générale, pour un monoacide ou une monobase on a :  $N = M$*

*Pour un polyacide (p fois) ou une polybase :  $N = p M$ .*

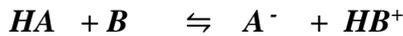
*Exemple :*

*Triacide  $H_3PO_4$  :  $N = 3M$  ; Dibase :  $CO_3^{2-}$  :  $N = 2 M$*

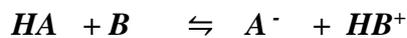
### **III.7 Force des acides et des bases :**

#### **III.7.1 L'équilibre dynamique :**

*Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons (ions  $H^+$ ) :*



*Cette réaction est appelée protolyse. Comme la réaction inverse est possible, (l'acide  $HB^+$  donne son proton à la base  $A^-$ ), un état d'équilibre dynamique s'installe en général. C'est pourquoi, on écrit l'équation chimique de la protolyse avec une double flèche :*

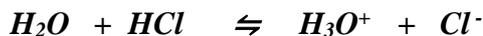


#### **III.7. 2 La force des acides :**

*Plus un acide cède facilement son  $H^+$ , plus il est fort, et plus l'équilibre :*



*Un exemple d'acide fort, l'acide chlorhydrique :*



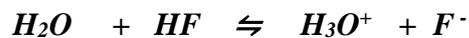
*Dans une telle solution, il n'y a plus de molécules de  $HCl$ , mais uniquement des molécules d'eau et des ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  (et très peu de  $OH^-$ ).*

*C'est pourquoi, dans une telle solution on a :  $C_{Cl^-} = C_{H_3O^+} = C_0$ .*

*Inversement, plus un acide cède difficilement son  $H^+$ , plus il est faible, et plus l'équilibre :*



*Un exemple d'acide faible, l'acide fluorhydrique :*



*Dans une telle solution, il y a des molécules  $H_2O$  et  $HF$  et des ions  $F^-$  et  $H_3O^+$  (et très peu de  $OH^-$ ). Il y a une importante relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée. Un acide fort a une base conjuguée faible (qui a une faible affinité pour les protons). Un acide fort peut aussi être vu comme un acide dont la base conjuguée est une base plus faible que l'eau. Dans ce cas, les molécules d'eau gagnent la compétition pour les protons. Inversement, un acide faible est un acide pour lequel l'équilibre de la réaction de dissociation est fort déplacé vers la gauche. La plupart de l'acide placé originalement dans la solution est toujours présent comme  $HA$  à l'équilibre. Cela signifie qu'une petite quantité de l'acide faible se dissocie dans la solution aqueuse. Par contraste avec un acide fort, un acide faible a une base conjuguée qui est une base plus forte que l'eau. Les acides forts*

usuels sont l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ), l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) et l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ). L'acide sulfurique est en fait un acide diprotique (qui possède deux fonctions acides). La première fonction acide est forte (virtuellement dissociée à 100%), la seconde est faible. La plupart des acides sont des oxacides, dans lesquels le proton acide est attaché à un atome d'oxygène. Les acides forts mentionnés ci-dessus, à l'exception de l'acide chlorhydrique sont des oxacides. Plusieurs acides faibles, comme l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide nitreux ( $HNO_2$ ) et l'acide hypochloreux ( $HClO$ ) sont également des oxacides. Les acides organiques, (c. à. d qui contiennent un squelette de carbone) contiennent le groupe carboxylique ( $COOH$ ). Ces acides sont le plus souvent faibles. Des exemples sont l'acide acétique ( $CH_3COOH$ ) et l'acide benzoïque ( $C_6H_5COOH$ ).

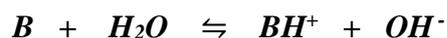
### III.7. 3 La force des bases :

Plus une base accepte facilement un  $H^+$ , plus elle est forte, et plus l'équilibre



Un exemple de base forte :  $C_2H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + OH^-$

Dans une telle solution, il n'y a plus d'ions  $C_2H_5O^-$ , mais uniquement des ions  $OH^-$  (et peu de  $H_3O^+$ ) et des molécules  $C_2H_5OH$  et  $H_2O$ . C'est pourquoi, dans une telle solution on a :  $C_{OH^-} = C_0$ . Inversement, plus une base accepte difficilement un  $H^+$ , plus elle est faible, et plus l'équilibre ci-dessous est déplacé vers la gauche.



### III.8. Constantes d'acidité et de basicité

\*Constante d'acidité  $K_a$  :

On peut exprimer la force d'un acide à l'aide d'une constante d'équilibre qui indique jusqu'à quel point l'acide s'est dissocié en ions.

Soit la réaction acide-base :  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K [ H_2O ] = \frac{[H_3O^+].[ A^- ]}{[ HA ]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[ A^- ]}{[ HA ]}$$

Les concentrations en  $\text{mol.l}^{-1}$  et le solvant est l'eau.

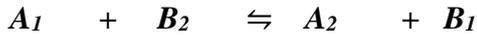
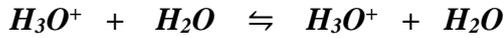
$K_a$  : constante d'acidité fonction uniquement de la température.

On définit le  $pK_a$  d'un couple  $A/B$  comme :

$$pK_a = -\log K_a \quad \leftrightarrow \quad K_a = 10^{-pK_a}$$

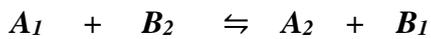
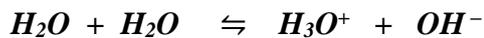
Exemple : l'eau est un amphotère

- $(H_3O^+ / H_2O)$



$$K_{a(H_3O^+/H_2O)} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \rightarrow pK_{a(H_3O^+/H_2O)} = 0$$

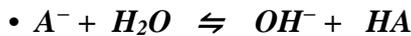
- $(H_2O / OH^-)$



$$K_{a(H_2O/OH^-)} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow pK_{a(H_2O/OH^-)} = 14$$

Remarque :

• Pour les acides plus forts que  $H^+$  ( $[HA] \approx 0$ ,  $pK_a < 0$ ) et les bases plus fortes que  $OH^-$  ( $[A^-] \approx 0$ ,  $pK_a > 14$ ), on ne peut pas déterminer leur  $pK_a$  dans l'eau, on dit qu'ils sont nivelés par l'eau, il faut utiliser un solvant autre que l'eau. Seules les couples ayant un  $pK_a \in [0, 14]$  peuvent être étudiés dans l'eau.



\*Constante de basicité  $K_b$  :

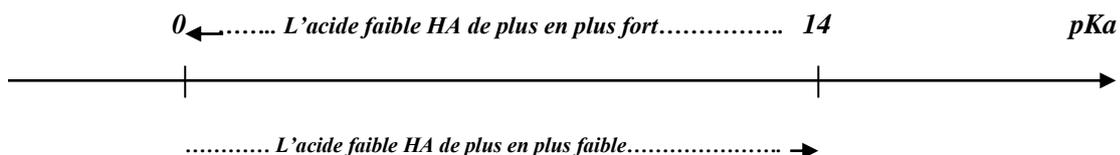
On définit la constante de basicité comme :

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \rightarrow pK_b = -\log K_b$$

$$\text{On a : } K_a K_b = \frac{[H_3O^+][A^-][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = K_e$$

$$\text{D'où : } pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

• Plus un acide est fort plus son  $pK_a$  est petit, de même plus une base est forte plus son  $pK_a$  est grand.



### III.9 Domaine de prédominance :

Soit le couple  $HA/A^-$  :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow \log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- Si  $[A^-] = [HA] \rightarrow pH = pK_a$
- Si  $[A^-] > [HA]$  (la base prédomine)  $\rightarrow pH > pK_a$
- Si  $[A^-] < [HA]$  (l'acide prédomine)  $\rightarrow pH < pK_a$

Exemple : le couple :  $NH_4^+/NH_3$  on a :  $pK_a = 9.2 \rightarrow pK_b = 14 - 9.2 = 4.8$

### III.10 . Aspect quantitatif d'une réaction chimique acide base A / B :

Soient deux couples acides-bases  $A_1/B_1$  ( $pK_{a1}$ ) et  $A_2/B_2$  ( $pK_{a2}$ )



Donc :  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$

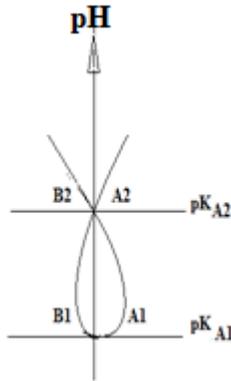
Appliquons la relation Guldberg et Waage :  $K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[B_2] \cdot [A_1]}$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{pK_a(\text{Base}) - pK_a(\text{acide})}$$

Conséquences

- ★ Si  $pK_{a2} > pK_{a1} \rightarrow K_a > 1 \rightarrow$  la réaction est favorisé dans le sens 1 .
- ★ Si  $pK_{a2} < pK_{a1} \rightarrow K_a < 1 \rightarrow$  la réaction est favorisé dans le sens 2 .

On retrouve la règle de gamma



### Règle de gamma

$A_1$  et  $B_2$  ne peuvent pas coexister tous les deux par contre  $A_2$  et  $B_1$  peuvent coexister , donc le sens (1) .

Remarque :

Si on a une réaction entre plusieurs couples A / B alors la réaction favorisée est

Celle entre l'acide le plus fort ( $pK_a$  le plus petit) et la base la plus forte ( $pK_a$  le plus grand).