

## I. Généralités

La **liaison ionique** est le fondement de la notion d'acides-bases. Elle correspond à la liaison d'un composé électronégatif (attirant des électrons) et d'un autre, électropositif (ayant tendance à céder des électrons).

Les **électrolytes** sont des composés se dissociant en ions dans un solvant par dissociation de la liaison ionique qui les constitue. On distingue les forts qui se dissocient totalement et les faibles qui se dissocient partiellement. Ils sont classés en fonction de leur **coefficient de dissociation**  $\alpha$  (%) :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles mises en solution}}$$

Une réaction chimique est caractérisée par sa constante d'équilibre **Ke** (fonction de la température), donnée par la loi de Gulberd et Waage, ou « loi d'action de masse » :

Soit l'équilibre homogène :  $jA + kB \rightleftharpoons mC + nD$ , alors

$$K_e = \frac{[C]^m \cdot [D]^n}{[A]^j \cdot [B]^k}$$

- **Concentration molaire** ou molarité =  $C$  (mol/L) =  $\frac{n}{V}$  = nombre de moles de composés dissous dans un L de solution

- **Masse molaire** =  $M$  (g/mol)

- **Concentration massique** =  $t$  (g/L) =  $\frac{m}{V} = C.M$  = masse du composé dans un litre de solution

- **Molalité** = nombre de moles de composé dissous dans un kg (mol/kg)

- **Normalité** =  $N$  (Eq.g/L) = nombre d'équivalent-gramme dissous dans un L de solution :  $N = \frac{m.z}{M.V} = z.C$ ,

:  $z$  = valence du soluté, le nombre de liaisons formées entre les différents ions (unité = Eq/mol)

:  $1 \text{ Eq} = \frac{M}{z}$  (g/Eq) = masse correspondant au transfert d'une mole de charges électriques (1 Faraday)

## II. Acides – Bases

**Acide** =  $AH = BH^+$  = donneur de proton  $H^+$

**Base** =  $A^- = B^-$  = accepteur de proton

Couple acide-base =  $AH/A^- = BH^+/B^-$ , selon :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Dans l'eau :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ , avec pour l'eau le couple acide/base  $H_3O^+/H_2O$ .

$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$ , avec pour l'eau le couple acide/base  $H_2O/OH^-$ .

L'eau  $H_2O$  est ampholyte : à la fois acide et base.

Cas général : Acide 1 + Base 2  $\rightleftharpoons$  Base 1 + Acide 2, avec les couples Acide 1/Base 1 et Acide 2/Base 2.

**L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide et la base les plus faibles.**

On distingue acide (et base) **fort**, se dissociant totalement, et acide (et base) **faible**, se dissociant partiellement. Les acide-base faibles sont classés en fonction de leur **pKa** :

- **acide** :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  :  $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$  = constante d'acidité  $\rightarrow pK_a = -\log K_a$

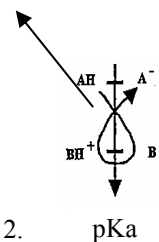
- **base** :  $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$  :  $K_b = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$  = constante de basicité.

Plus le  $K_a$  est élevé ou le  $pK_a$  faible, plus l'acide est fort et réciproquement ;  $10^{-14} < K_a < 1$  et  $0 < pK_a < 14$

Acide fort :  $K_a > 1$ ,  $pK_a < 0$ ,  $\alpha$  = coefficient de solubilité = 1 : ex : HCl.

Base forte :  $K_b > 1$ ,  $pK_b < 0$  ex : NaOH.

Règle du gamma



Pour l'eau :  $K_{eq} = K_e = K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = \text{produit ionique de l'eau} = 10^{-14}$  à 25°C ;  $pK_e = pK_a + pK_b = 14$ , selon la réaction d'autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$H_3O^+/H_2O$  :  $K_a = 1$ ,  $pK_a = 0$

$H_2O/OH^-$  :  $K_a = K_e = 10^{-14}$ ,  $pK_a = 14$

La dissociation ou force d'un acide faible augmente avec la dilution ; très dilué il se comporte comme un acide fort. Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible, et réciproquement.

### Détermination du pH des solutions.

- Solution d'acide fort :  $pH = -\log [H_3O^+]$  ex : HCl
- Solution de base forte :  $pH = 14 + \log [OH^-]$  ex : NaOH
- Solution d'acide faible :  $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$ , avec  $C_0 = [AH]$  ; ex :  $CH_3COOH$
- Solution de base faible :  $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0)$ , avec  $C_0 = [B]$  ; ex :  $NH_3$
- Solution de sel d'acide fort/base faible : comme un acide faible ; ex :  $NH_4Cl$
- Solution de sel d'acide faible/base forte : comme une base faible ; ex :  $CH_3COO-Na$
- Solution de sel d'acide faible-base faible :  $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$  ; ex :  $HCOONH_4$

Formule générale d'Henderson-Hassenbach : pH d'une solution d'acide faible et de sa base conjuguée :

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]} = pK_a + \log \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$$

De cette relation découle :

- à  $pH = pK_a - 2$  : la solution est composée de 99 % d'acide et d'1 % de base
- à  $pH = pK_a - 1$  : 90% A – 10% B
- à  $pH = pK_a$  : 50% A – 50% B
- à  $pH = pK_a + 1$  : 10% A – 90 % B
- à  $pH = pK_a + 2$  : 1% A – 99% B

### Dosage acido-basiques :

2 couples acide-base interviennent dans la réaction de dosage. L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte. La réaction doit être totale, c'est-à-dire que le  $\Delta pK_a = |pK_{a1} - pK_{a2}|$  des 2 couples est  $> 4$ .

Le but est d'atteindre l'équivalence, pour déterminer la concentration du composé dosé. L'équivalence est le point où le nombre de protons libérés par l'acide est égal au nombre de protons captés par la base, ou autrement, lorsque le nombre d'eq de  $H_3O^+$  est égal au nombre d'eq de  $OH^-$ .

A l'équivalence, on obtient la relation suivante, permettant de calculer la concentration du composé dosé :

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

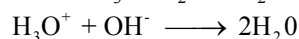
avec : N = normalité,  
A, B = l'acide et la base mis en réaction.

L'équivalence est déterminée par des **indicateurs colorés**, couples acide-base dont les formes acide et basique sont de couleurs différentes. Un indicateur coloré est adapté pour un dosage acido-basique si :  $pK_{a_{indicateur}} - 1 < pH < pK_{a_{indicateur}} + 1$ .

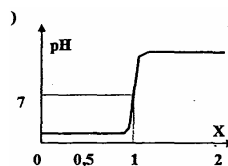
Lorsque  $pH_{solution} < pHe$ , la forme acide de l'indicateur prédomine ; quand  $pH > pHe$ , c'est la forme basique qui prédomine. Le changement de prédominance est observé par le changement de couleur de la solution contenant l'indicateur.

### Dosage acide fort par base forte :

Les 2 couples sont :  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/OH^-$ . L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte (cf.  $pK_a$ ) selon :



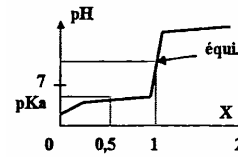
$$pH_e = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 7$$



**Dosage acide faible par base forte :**



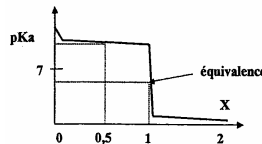
pHe > 7



**Dosage base faible par acide fort :**



pHe < 7



**Solution tampon :**

Une solution est dite tampon quand elle remplit les 2 conditions suivantes :

- lorsque les variations de pH de la solution sont faibles malgré l'addition de quantités notables d'acide ou de base
- si le pH de la solution ne varie pas par dilution modérée

**Préparation :**

- mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée
- dosage de l'acide faible du couple considéré par une base forte au point de 1/2 équivalence ( $V_e/2$ )
- dosage de la base faible du couple considéré par un acide fort au point de 1/2 équivalence ( $V_e/2$ )