

I-Le produit ionique de l'eau:

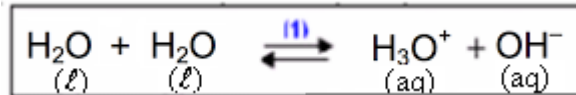
1) Autoprotolyse de l'eau:

a) Conductivité de l'eau:

L'expérience montre que l'eau pure est un mauvais conducteur du courant électrique et que son pH à 25°C est pH=7.

b) Interprétation:

► La mauvaise conductivité de l'eau du courant électrique est due à l'existence des ions oxoniums H_3O^+ et des ions hydroxydes HO^- qui résultent de l'autoprotolyse de l'eau dont l'équation s'écrit:



Cette réaction dans le sens (1) s'appelle la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

► Le pH de l'eau pure à 25°C est : pH=7 donc l'eau pure est électriquement neutre : $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

Considérons 1L d'eau pure à 25°C ,de pH=7.

Tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$			
Les états	avancement	$n(H_2O)$		$n(H_3O^+)$	$n(HO^-)$
état initial	0	n_0		0	0
état de transformation	x	$n_0 - 2x$		x	x
état d'équilibre	x_{eq}	$n_0 - 2x_{eq}$		x_{eq}	x_{eq}

$$\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

La quantité de matière initiale de l'eau: $n_0 = \frac{m}{M_{(H_2O)}} = \frac{\rho_{eau} \times V}{M_{(H_2O)}} = \frac{1 \text{ g/cm}^3 \times 10^3 \text{ cm}^3}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol}$

on a : $[H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH} = \frac{x_{eq}}{V}$ donc: $x_{eq} = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 10^{-7} \text{ mol}$

L'avancement maximal correspond à la disparition totale de l'eau, donc:

$$n_0 - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_0}{2} = \frac{55,5}{2} \approx 27,8 \text{ mol}$$

Le taux d'avancement à l'équilibre: $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \times 10^{-9} = 3,6 \times 10^{-7} \%$

Donc l'autoprotolyse de l'eau est une réaction très limitée.

2) Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau se produit dans toutes les solutions aqueuses.

La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est :

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$$

K_e : s'appelle **le produit ionique** de l'eau.(il ne dépend que de la température).

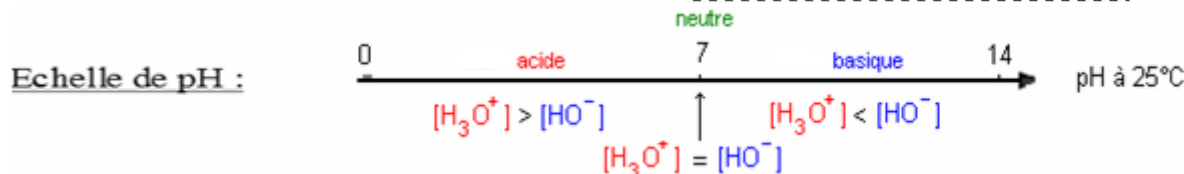
On utilise aussi le pK_e qui est lié au produit ionique par la relation suivante:

$$K_e = 10^{-pK_e} \Leftrightarrow pK_e = -\log k_e$$

Dans toutes les solutions aqueuses à 25°C

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq} = 10^{-14}$$

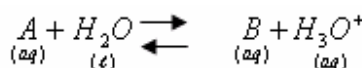
$$\Rightarrow pK_e = 14$$



II-Constante d'acidité d'un couple acide-base:

1) Définition:

Pour un couple acide -base A/B , la réaction de l'acide A avec l'eau s'écrit:



La constante d'acidité du couple acide-base A/B s'écrit: $K_A = \frac{[B]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}}$

On utilise aussi le pK_A qui est lié à la constante d'acidité par la relation suivante:

$$K_A = 10^{-K_A} \Leftrightarrow pK_A = -\log k_A$$

2) Relation entre le pH et pK_A :

D'après la relation de la constante d'acidité on a: $[H_3O^+]_{\text{eq}} = \frac{K_A \times [A]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} \Rightarrow K_A = \frac{[B]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \quad \text{donc: } pH = -\log [H_3O^+]_{\text{eq}} = -\log \left(\frac{K_A \times [A]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} \right) = -\log K_A - \log \frac{[A]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} = pK_A + \log \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$$

3) Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique:

Pour le couple acide-base A_1/B_1 on a: $A_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$, la constante d'acidité: $K_{A_1} = \frac{[B_1]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[A_1]_{\text{eq}}}$

Pour le couple acide-base A_2/B_2 on a: $A_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2 + H_3O^+$, la constante d'acidité: $K_{A_2} = \frac{[B_2]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[A_2]_{\text{eq}}}$

Dans la réaction acido-basique entre l'acide A_1 du couple A_1/B_1 et la base B_2 du couple A_2/B_2 :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2, \text{ la constante d'équilibre: } K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

III-Comparaison du comportement des acides et des bases:

1) Comparaison des forces des acides:

a) Influence du taux d'avancement final sur la force de l'acide:

Un acide A_1H est plus fort qu'un acide A_2H , si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de l'acide A_2H avec l'eau. ($\tau_1 > \tau_2$).

Pour des solutions de mêmes concentrations, **l'acide le plus fort est celui dont le taux d'avancement final est le plus élevé.** donc c'est celui pour lequel $[H_3O^+]$ est la plus élevée.

$[H_3O^+]$ et pH varient en sens inverses ($pH = -\log[H_3O^+]$). donc: **l'acide le plus fort est celui pour lequel le pH est le plus faible**

b) Influence de la constante d'acidité:

Tableau d'avancement de la réaction d'un acide A de concentration c, avec l'eau (volume de la solution V):

Equation de la réaction		$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$			
		$A_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$B_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$
Les états	avancement	quantités de matières en moles			
E.I.	0	cV	excès	0	0
E.T.	x	$cV - x$	excès	x	x
E. Éq.	x_{eq}	$cV - x_{\text{eq}}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

$x_{\text{max}} = C.V$ d'où: $C.V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow$ L'eau est utilisée en excès, donc l'acide A est le réactif limitant.

$$x_{\text{eq}} = \tau.C.V \Rightarrow \tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{C.V} \text{ Taux d'avancement à l'équilibre :}$$

$$\text{donc: } [H_3O^+]_{\text{eq}} = [B]_{\text{eq}} = \frac{x_{\text{eq}}}{V} = \frac{\tau.c.V}{V} = c.\tau \quad \text{et: } [A]_{\text{eq}} = \frac{cV - x_{\text{eq}}}{V} = \frac{cV - c.\tau.V}{V} = c(1 - \tau)$$

$$\text{La constante d'acidité: } K_A = \frac{[B]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{(c.\tau)^2}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}$$

. τK_A est une fonction croissante de

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_A est plus grande ou que son pK_A est plus petit.

2) Comparaison des forces des bases:

a) Influence du taux d'avancement final sur la force de la base:

Une base B_1 est plus forte qu'une base B_2 , si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de la base B_2 avec l'eau. ($\tau_1 > \tau_2$).

b) Influence de la constante d'acidité:

Equation de la réaction		$B_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)} \rightleftharpoons$	$A_{(aq)}$	$+ HO^-_{(aq)}$
Les états	avancement	quantités de matières en moles			
E.I.	0	cV	excès	0	0
E.T.	x	$cV - x$	excès	x	x
E.Éq.	x_{eq}	$cV - x_{eq}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

$x_{max} = C.V$ d'où: $C.V - x_{max} = 0 \Rightarrow$ L'eau est utilisée en excès, donc La base B est le réactif limitant.

$$x_{eq} = \tau.C.V \Rightarrow \tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{x_{eq}}{C.V} \text{ Taux d'avancement à l'équilibre :}$$

$$[B]_{eq} = \frac{cV - x_{eq}}{V} = \frac{cV - c\tau.V}{V} = c(1 - \tau) \text{ et : } [HO^-]_{eq} = [A]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V} = c\tau$$

La constante d'équilibre associée à cette réaction est: $K = \frac{[A]_{eq}[HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{(c\tau)^2}{c(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{1-\tau}$
D'autre part on a:

$$K_A = \frac{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}} \Rightarrow K = \frac{[A]_{eq} [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_e}{K_A} \Rightarrow K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{K_e}{\frac{c\tau^2}{1-\tau}} \Rightarrow K_A = \frac{1-\tau}{c\tau^2} \times K_e \text{ avec } 0 \leq \tau < 1$$

K_A est une fonction décroissante de τ , et cette dernière est une fonction croissante de la force de la base, par conséquent K_A est une fonction décroissante de la force de la base.

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_A associée au couple acide/base auquel elle appartient est plus petite ou que le pK_A correspondant est plus grand.

IV-Diagramme de prédominance et celui de distribution:

1) Diagramme de prédominance:

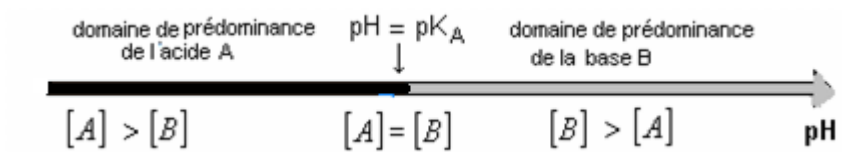
Relation liant le pH et le pK_A est: $pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$

- Si $pH = pK_A$, $\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [B] = [A]$ aucune des espèces A et B ne prédomine.

- Si $pH > pK_A$, $\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow [B] > [A]$ la base B prédomine.

- Si $pH < pK_A$, $\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Rightarrow [B] < [A]$ l'acide A prédomine.

Diagramme de prédominance:

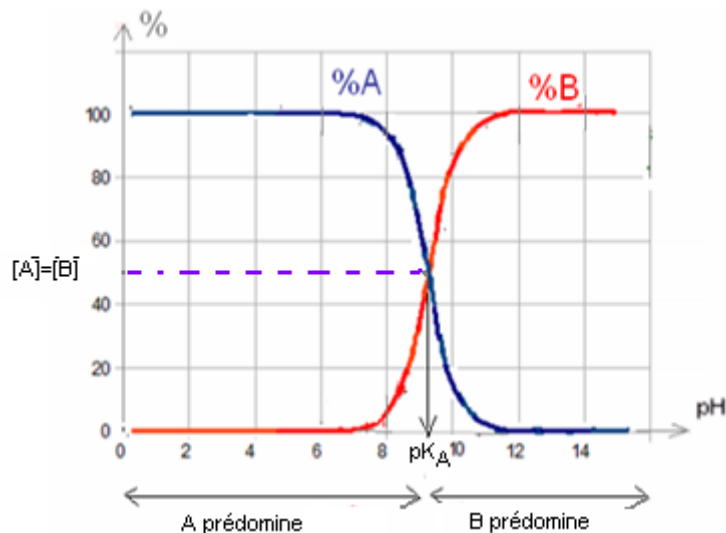


2) Diagramme de répartition:

On considère une solution saturée en l'acid A et sa base conjuguée B.
On appelle pourcentage de l'acide A dans la solution, la gradeur: $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

On appelle pourcentage de la base B dans la solution, la gradeur: $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]}$

Des logiciels de simulation permettent de donner les courbes représentant les pourcentages des espèces acide A et basique B d'un même couple dans une solution en fonction du pH de cette solution. On donne l'allure générale de cette distribution :

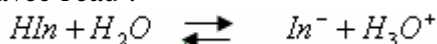


3) Les indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide base HIn/In^- , dont les la forme acide HIn et la forme basique In^- ont des teintes différentes en solution aqueuse.

Pour le bleu de bromothymol par exemple: la couleur de HIn est jaune et celle de In^- est bleue.

La forme acide HIn de l'indicateur réagit avec l'eau :



Donc le pH de la solution est lié au pK_A de l'indicateur coloré par la relation suivante : $pH = pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$

- Lorsque la valeur du pH est voisine de celle du pK_A , les deux formes HIn et In^- sont présentes avec des concentrations voisines, il y'a superposition des deux teintes et la couleur observée est dite **teinte sensible**.
- Généralement l'une des teintes prédomine et impose sa couleur si sa quantité est k fois supérieure à celle de l'autre. (la valeur de k dépend de l'indicateur, pour le BBT $k=9$, c'est-à-dire si la concentration de HIn qui est jaune est 9 fois supérieure à celle de In^- qui est bleu il prédomine et sa teinte apparait) ceci qui entraine l'existence d'un intervalle de pH qui correspond à la teinte sensible qu'on appelle : **la zone de virage**.

On donne dans le tableau suivant la zone de virage de quelques indicateurs colorés

Indicateur	pK_A	Zone de virage
hélianthine	3,6	3,1-----4,4
Rouge de méthyle	5,0	4,2.....6,2
Jaune de nitrazine	6,4	6,0.....7,0
Bleu de bromothymol	7,2	6,0.....7,6
Rouge de crésol	8,0	7,2.....8,8
Phénol phtaléine	9,5	8,110