

## I-Le produit ionique de l'eau:

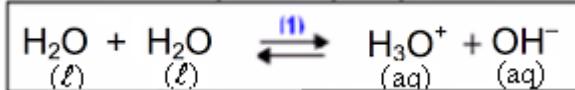
### 1) Autoprotolyse de l'eau:

#### 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  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 :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

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

Tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$	
Les états	avancement	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
état initial	0	$n_0$	0
état de transformation	$x$	$n_0 - 2x$	$x$
état d'équilibre	$x_{\text{eq}}$	$n_0 - 2x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

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

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\text{La quantité de matière initiale de l'eau: } n_0 = \frac{m}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \times V}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{1 \text{ g/cm}^3 \times 10^3 \text{ cm}^3}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$\text{on a : } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = \frac{x_{\text{eq}}}{V} \quad \text{donc: } x_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 10^{-7} \text{ mol}$$

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

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

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

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 :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

Ke : 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:

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

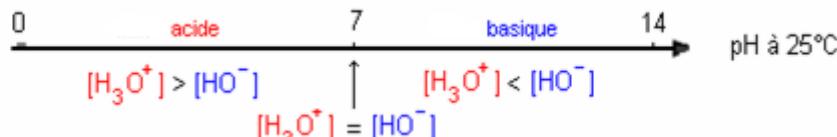
Dans toutes les solutions aqueuses à 25°C

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$$

neutre

$$\Rightarrow pK_e = 14$$

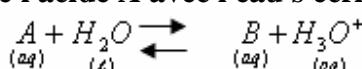
Echelle de pH :



## III-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:  $K_A = \frac{[B]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$

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

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

## 2) Relation entre le pH et $pK_A$ :

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

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

## 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:  $K_{A_1} = \frac{[B_1]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[A_1]_{eq}}$

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

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		$A$ (aq)	$+ H_2O$ (l)	$\rightleftharpoons$	$B$ (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.	$x_{eq}$	$cV - x_{eq}$		excès	$x_{eq}$	$x_{eq}$

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

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

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

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

.  $\tau K_A$  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. ( $t_1 > t_2$ )

#### 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
E.T.	$x$	$cV - x$			excès	$x$
E.Éq.	$x_{eq}$	$cV - x_{eq}$			excès	$x_{eq}$

$x_{max} = C.V$  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:

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

$K_A$  est une fonction décroissante de  $\tau$ , et cette dernière est une fonction croissante de la force de la base, par conséquence  $K_A$  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:

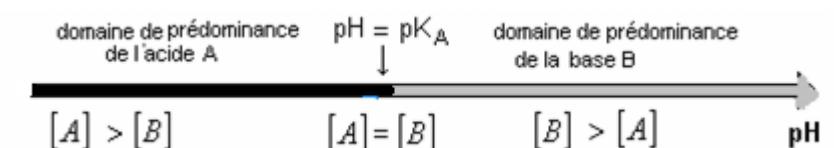
Relation liant le pH et le  $pK_A$  est:  $pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$

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

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

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

Diagramme de prédominance:



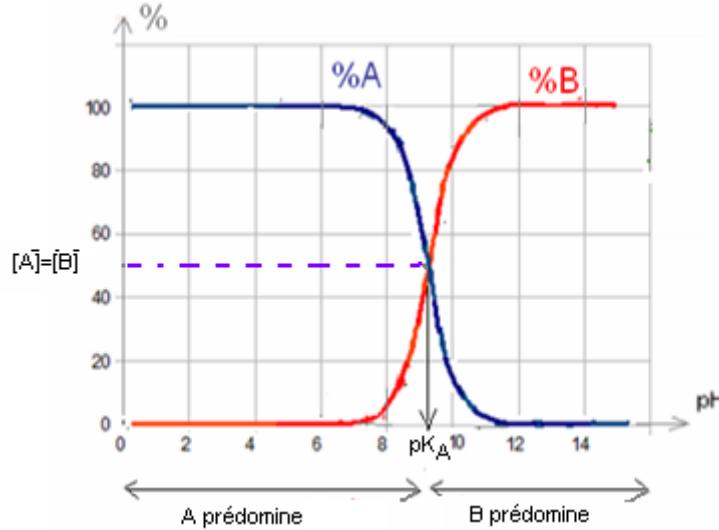
##### 2) Diagramme de répartition:

# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

On considère une solution contenant l'acide A et la base B initialement équivalente. 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 :

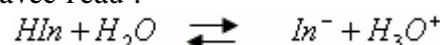


### 3) Les indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide base  $HIn/In^-$ , dont les formes acide  $HIn$  et 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 apparaît ) ceci qui entraîne 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
hélianthe	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 résol	8,0	7,2.....8,8
Phénol phtaléine	9,5	8,1 .....10