

Leçon N°3.3: Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse.

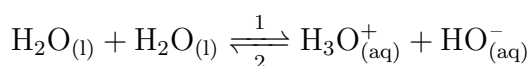
I Le Produit ionique de l'eau :

I.1 Autoprotolyse de l'eau:

I.1.1 Conductivité de l'eau:

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

- La mauvaise conductivité de l'eau 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		$2 H_2O_{(l)} \xrightleftharpoons{1/2} H_3O^+ + HO^-$		
états	avancement	quantité de Matière en mol		
Etat initial	0	n_i	0	0
Etat de transformation	x	$n_i - x$	x	x
Etat final	x_{eq}	$n_i - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

la quantité de Matière initiale de l'eau : $n_i = \frac{m}{M} = \frac{\rho_{eau} \cdot V}{M} = \frac{1g/cm^3 \cdot 10^3 \cdot cm^3}{18} = 55,5 \text{ mol}$

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

Pour L'avancement maximal correspond à la disparition totale de l'eau, ($x_{max} = \frac{n_i}{2}$)

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

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

I.2 Produit ionique de l'eau .

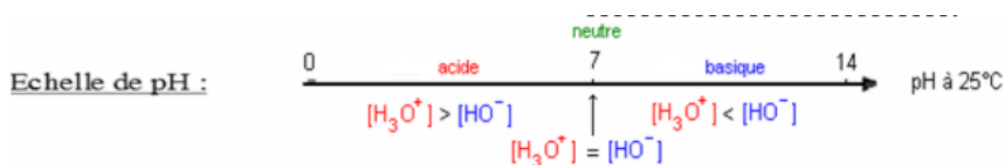
La réaction d'autoprotolyse de l'eau se produit dans toutes les solutions aqueuses. La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est :

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

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: $K_e = 10^{-pK_e}$ et $pK_e = -\log(K_e)$.

Dans toutes les solutions aqueuses à 25°C : $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$ donc $pK_e = 14$



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

II.1 Définition :

Pour un couple acide -base A/B , la réaction de l'acide A avec l'eau s'écrit: $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$

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

C'est une grandeur sans unité, qui ne dépend que de la température.

On utilise aussi le pKA qui est lié à la constante d'acidité par la relation suivante: $K_A = 10^{-pKA}$ et $pKA = -\log(K_A)$

II.2 Relation entre le pH et pKA:

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

aussi $pH = -\log([H_3O^+])$ et $pH = -\log(K_A) - \log\left(\frac{[A]}{[B]}\right)$

alors

$$pH = pKA + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

II.3 La constante d'équilibre K associée à une réaction acido-basique :

Pour le couple acide/base A_1/B_1 : $A_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$ la constante d'acidité $K_{A1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]}$

Pour le couple acide/base A_2/B_2 : $A_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2 + H_3O^+$ la constante d'acidité $K_{A2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[A_2]}$

Dans la réaction acido-basique entre l'acide A1 du couple A1/B1 et la base B2 du couple A2/B2:

$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$ la constante d'équilibre

$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pKA1 - pKA2}$$

III Comparaison du comportement des acides et des bases :

III.1 Comparaison des forces des acides :

III.1.1 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. ($\tau_1 \geq \tau_2$).

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

III.1.2 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		$A + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} B + H_3O^+$			
états	avancement	quantité de Matière en mol			
Etat initial	0	$n_i = C.V$	-	0	0
Etat de transformation	x	$C.V - x$	-	x	x
Etat final	x_{eq}	$C.V - x_{eq}$	-	x_{eq}	x_{eq}

L'eau est utilisée en excès, donc l'acide A est le réactif limitant. et Taux d'avancement à l'équilibre :

$$\tau = \frac{x_{eq}}{C.V}$$

Avec $[H_3O^+] = [B] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{\tau.C.V}{V} = \tau.C$ et $[A] = \frac{C.V - x_{eq}}{V} = C(1 - \tau)$

La constante: d'acidité:

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = \frac{(C.\tau)^2}{C(1 - \tau)} = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$$

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.

III.2 Comparaison des forces des bases:

III.2.1 Influence du taux d'avancement final sur la force de la base:

Une base B1 est plus forte qu'une base B2 ,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 B2 avec l'eau. ($\tau_1 > \tau_2$.)

III.2.2 Influence de la constante d'acidité:

Tableau d'avancement de la réaction de la base B de concentration c avec l'eau(volume de la solution V) .:

Equation de la réaction		$B + H_2O \xrightleftharpoons[2]{1} A + HO^-$			
états	avancement	quantité de Matière en mol			
Etat initial	0	$n_i = C.V$	-	0	0
Etat de transformation	x	$C.V - x$	-	x	x
Etat final	x_{eq}	$C.V - x_{eq}$	-	x_{eq}	x_{eq}

L'eau est utilisée en excès, donc La base B est le réactif limitant. et Taux d'avancement à l'équilibre : $\tau = \frac{x_{eq}}{C.V}$

On a $[B] = \frac{C.V - x_{eq}}{V} = C(1 - \tau)$ et $[HO^-] = [A] = \frac{x_{eq}}{V} = C\tau$

la constante d'équilibre associée à cette réaction :

$$K = \frac{[A].[HO^-]}{[B]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1 - \tau)} = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$$

D'autre part on a : $K_A = \frac{[B].[H_3O^+]}{[A]} = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau}.K_e$

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 :

IV.1 Diagramme de prédominance :

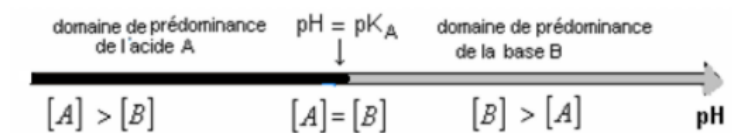
Relation liant le pH et le pK_A est: $pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$

Si $pH = pK_A$; $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = 0$ donc $\frac{[B]}{[A]} = 1$ $[B] = [A]$ aucune des espèces A et B ne prédomine

Si $pH > pK_A$; $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0$ donc $\frac{[B]}{[A]} > 1$ alors $[B] > [A]$ la base B prédomine

Si $pH < pK_A$; $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0$ donc $\frac{[B]}{[A]} < 1$ alors $[B] < [A]$ l'acide A prédomine

Diagramme de prédominance:



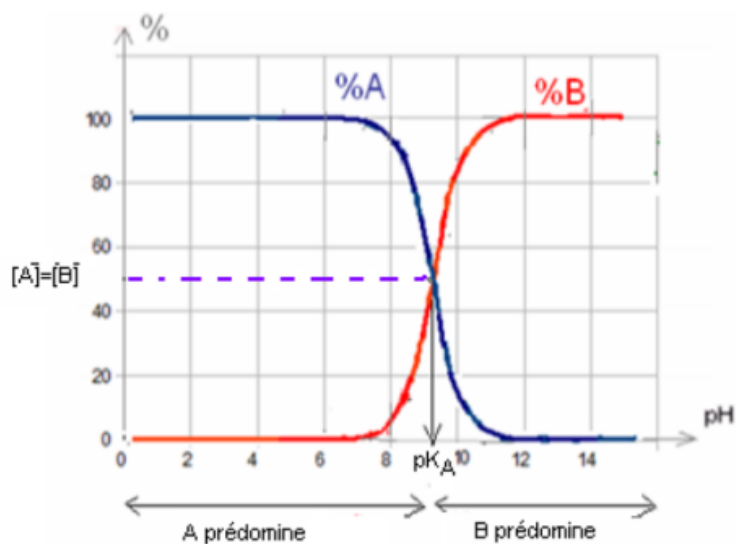
IV.2 Diagramme de répartition :

On considère une solution contenant l'acide A et sa base conjuguée B.

On appelle pourcentage de l'acide A dans la solution, $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

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

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 .:



IV.3 Les Indicateur 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 : $HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$

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

- 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
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	8,1 -----10