

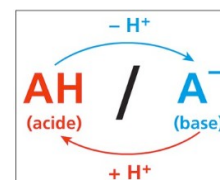
Objectifs

- Exprimer la constante d'acidité d'un acide dans l'eau.
- Comparer la force de deux acides faibles à partir de leur pKa.
- Prévoir l'influence de la force de l'acide sur la valeur du coefficient de dissociation de deux acides faibles de même concentration.
- Prévoir l'influence de la dilution sur la valeur du coefficient de dissociation d'un acide faible.

I. Équilibre Acido-basique

Définition

Un couple acide-base AH/A^- est défini en écrivant la réaction d'échange de proton entre l'acide $AH_{(aq)}$ et l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.



Application 1

Écrire la demi-équation acido-basique associée à chaque couple suivant :



Lors de la réaction d'un acide avec l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$, deux cas peuvent se présenter :

L'espèce AH n'existe pas en solution dans l'eau	L'espèce acide AH existe en solution dans l'eau
La réaction de dissociation de l'acide avec l'eau est totale	La réaction de dissociation de l'acide avec l'eau est non totale : c'est un équilibre.
On dit que l'acide est un acide fort .	On dit que l'acide est un acide faible .
La simple flèche est utilisée pour modéliser cette réaction totale : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$	La double flèche est utilisée pour modéliser cette réaction non-totale : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.	Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau.

II. Constante D'acidité

- Les acides faibles donnant lieu à des équilibres, on retrouve les résultats établis au chapitre 1.
- Dans les tables de données, un acide faible est associé à une constante. Cette constante est la constante d'équilibre de la dissociation de l'acide dans l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
 - ↳ Cette constante n'a pas d'unité, est notée K_a , et s'appelle la constante d'acidité de l'acide faible.
 - ↳ En exprimant le quotient de la réaction à l'équilibre, la constante d'équilibre et les concentrations molaires des espèces ioniques sont reliées par la relation : $Q_r = K_a = \frac{[A^-_{(aq)}]_{eq} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{eq}}{[AH_{(aq)}]_{eq}}$

♥ Expression de K_a

La constante d'acidité d'un acide faible réagissant dans l'eau selon $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

• Dans l'eau, les valeurs de la constante de dissociation K_a sont inférieures, voire très inférieures à 1. C'est pourquoi on utilise plutôt le pK_a , défini comme le « cologarithme » de K_a :

♥ Expression de pK_a

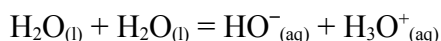
$$pK_a = -\log(K_a) \text{ ou } K_a = 10^{-pK_a}$$

↳ Pour l'acide éthanoïque : $K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. $pK_a = -\log(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,75$ soit $K_a = 10^{-4,75}$

Remarque : le K_a et le pK_a varient en sens inverse. Plus le K_a est grand, plus le pK_a est petit.

III. L'autoprotolyse De L'eau

• L'eau distillée conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions (les ions oxonium H_3O^+ et les ions hydroxydes HO^-) qui proviennent d'une réaction de l'eau... sur elle-même !



Il s'agit de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ; elle a lieu dans toute solution aqueuse

La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique de l'eau** et notée K_e .

♥ Expression de K_e

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

♥ Expression de K_e

• L'eau est un ampholyte, c'est à dire une espèce à la fois acide et basique :

Couple H_3O^+/H_2O	$K_a = 1$	$pK_a = 0$	(pour toutes températures)
Couple H_2O/HO^-	$K_a = K_e = 10^{-14}$	$pK_a = 14$	(à 25°C)

🔧 Application 2

1. Pourquoi l'eau parfaitement pure présente-t-elle tout de même une faible conductivité électrique ? Étudions une solution à 37°C :
2. A 37°C, le pK_e de l'eau vaut 13,6 ; Calculer le produit ionique K_e de l'eau à cette température sachant que $K_e = 10^{-pK_e}$
3. Calculer le pH d'un milieu neutre à 37°C
4. Une solution à 37°C a un pH de 3. Calculer la concentration des ions H_3O^+ et HO^- dans la solution

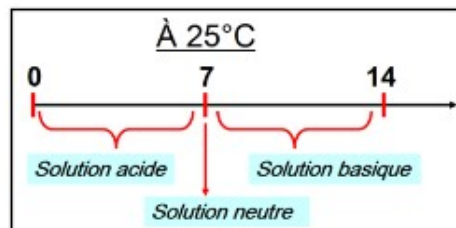
♥ Définition du pH

Le pH (potentiel Hydrogène) est une grandeur (sans unité), qui dépend de la concentration en ion H_3O^+ . Il est défini par la relation : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

🔧 Application 3

Une solution aqueuse de volume 250 mL contient $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions oxonium H_3O^+ .
Calculer le pH de la solution

	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$
	La solution est dite acide	La solution est dite neutre	La solution est dite basique
à 25°C	pH < 7	pH = 7	pH > 7



Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- venant de l'autoprotolyse de l'eau

🚀 Pour aller plus loin

- La valeur du produit ionique de l'eau varie selon la température

température	0°C	25°C	40°C	60°C	80°C
K_e	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

- Les limites du pH en solution aqueuse sont définies par les pK des couples de l'eau

IV. Classement Des Couples Acide/base

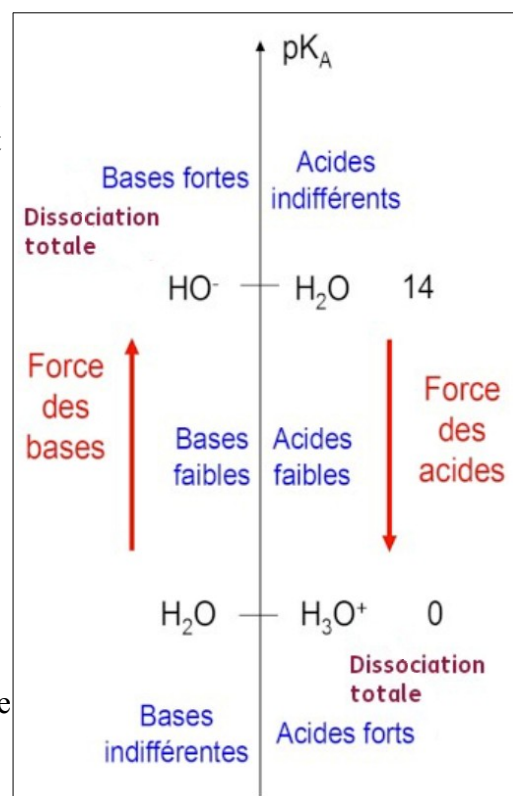
Un acide faible est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton H^+ . Il est donc d'autant plus fort que l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens direct, et donc que la constante d'équilibre K_a est élevée (pK_a petit)

Un acide faible est d'autant plus fort que son pK_a est petit.

↳ L'acide éthanoïque de $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ est un acide plus fort que l'acide hypochloreux de $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,40$.

Comme les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, l'acide le plus fort existant dans l'eau est donc l'ion oxonium H_3O^+ . C'est l'acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. $K_a = 1$ soit $\text{pK}_a = 0$.

De même, la base la plus forte existant dans l'eau est l'ion hydroxyde HO^- . C'est la base du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$. $K_a = K_e = 10^{-14}$ soit $\text{pK}_e = 14$.



V. Coefficient De Dissociation

Le coefficient de dissociation est la concentration de base conjuguée $[A^-]_{\text{eq}}$ présente à l'équilibre, par rapport à la concentration initiale $[AH]_0 = c_0$ en acide.

♥ Définition du coefficient de dissociation

Le coefficient de dissociation est noté α et vaut : $\alpha = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{c_0}$

↳ Comme il ne peut pas y avoir davantage de base conjuguée que d'acide introduit au départ, la valeur de α est comprise entre 0 et 1 : $0 < \alpha < 1$.

↳ Avec $[A^-]_{\text{eq}} = \alpha \cdot c_0$, le tableau avancement s'établit comme suit :

		$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	c_0		solvant		0		0
État intermédiaire	x	$c_0 - x$		solvant		x		x
État final	$x_{\text{eq}} = \alpha \cdot c_0$	$c_0 - x_{\text{eq}} = (1 - \alpha) \cdot c_0$		solvant		$x_{\text{eq}} = \alpha \cdot c_0$		$x_{\text{eq}} = \alpha \cdot c_0$

Le coefficient de dissociation peut s'écrire α : $\alpha = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{c_0} = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c_0}$

Lorsque α est proche de 0	Lorsque α est proche de 1
L'équilibre est très peu déplacé vers la droite.	L'équilibre est très déplacé vers la droite.
L'acide AH n'est quasiment pas dissocié en sa base conjuguée A^-	Presque tout l'acide AH est dissocié en sa base conjuguée A^-

Cependant, lorsque un acide est très dissocié en solution, il n'est pas forcément plus fort. En effet, le coefficient de dissociation dépend de K_a mais aussi de c_0 . On peut montrer mathématiquement, ou observer en TP que :

💡 Le coefficient de dissociation tend vers 1 lorsque le rapport $\frac{K_a}{c_0}$ augmente.

🔧 Application 4

On mesure le pH de deux solutions d'acide de même concentration $C = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Solution d'acide perchlorique $HClO_4$	Solution d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$
pH = 2,6	pH = 3,4

Calculer le coefficient de dissociation de l'acide dans les 2 solutions ; que peut-on conclure ?

V.1. Influence De La Valeur Du K_a Sur Le Coefficient De Dissociation

Pour une même valeur de c_0 , si K_a croît, le rapport $\frac{K_a}{c_0}$ croît également, et tend vers 1.

♥ Lien force / K_a

Un acide faible est d'autant plus dissocié que son K_a est grand (pK_a petit)

Remarque : On retrouve le fait que plus l'équilibre est favorable aux produits, plus la constante d'équilibre K_a est grande et plus α est proche de 1.

V.2. Influence De La Valeur De La Concentration Initiale Sur Le Coefficient De Dissociation

Pour une même valeur de K_a , si c_0 diminue, le rapport $\frac{K_a}{c_0}$ croît, et α tend vers la valeur 1.

♥ Lien α / dilution

Un acide faible est d'autant plus dissocié qu'il est dilué.

↳ Pour l'acide éthanóïque :

c_0	pH	α
$10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2,88	1,3 %
$10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	4,47	33,9 %

🔧 Application 5

Le tableau ci-dessous donne le pH de solutions aqueuses d'acide éthanóïque de différentes concentrations

Solution	S1	S2	S3
C	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
pH	3,4	3,6	3,9

Calculer le coefficient de dissociation de l'acide dans les 3 solutions ; que peut-on conclure ?