

Modèle des acides et bases faibles

1. Produit ionique de l'eau

L'eau est un ampholyte, il se produit une réaction entre l'acide $H_2O_{(l)}$ et la base $H_2O_{(l)}$ des deux couples de l'eau.

L'équation de la réaction s'écrit : $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

Cette réaction est appelée **l'autoprotolyse de l'eau**, elle est très limitée.

L'état d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse est associé à une constante d'équilibre, appelé **produit ionique de l'eau**, noté **K_e** .

Le **produit ionique** de l'eau est défini par : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$

A 25°C, $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Les concentrations doivent être exprimées en mol.L⁻¹ mais par convention K_e n'a pas d'unité.

K_e ne dépend que de la température.

On définit aussi pK_e par la relation $pK_e = 14,0$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse. Toute solution aqueuse contient donc des ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $OH^-_{(aq)}$ dont les concentrations sont liées par le produit ionique de l'eau qui est constant et dont la valeur est indépendant de la solution. La valeur du produit ionique de l'eau ne dépend que de la température. Plus $[H_3O^+]$ augmente, plus $[OH^-]$ diminue.

2. Réaction d'un acide (ou d'une base) avec l'eau

Les acides (et les bases) ne réagissent pas tous de la même manière avec l'eau.

On distingue les acides forts et faibles (idem pour les bases).

On considère une espèce où C est la concentration en soluté apporté.

Acide fort AH	Base forte B ⁻
Un acide fort réagit totalement avec l'eau	Une base forte réagit totalement avec l'eau
Équation de la réaction : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$	Équation de la réaction : $B^- + H_3O^+ \rightarrow BH + H_2O$
Comparer : $[H_3O^+]_f \dots \dots C$	Comparer : $[OH^-]_f \dots \dots C$
Expression du pH : $\dots \log C$	Expression du pH : $pK_e + \log C$
Taux d'avancement final : $\tau = 1,0$	Taux d'avancement final : $\tau = 1,0$
Acide faible AH	Base faible B ⁻
Un acide faible ne réagit pas totalement avec l'eau	Une base faible ne réagit pas totalement avec l'eau
Équation de la réaction : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	Équation de la réaction : $B^- + H_3O^+ \rightleftharpoons BH + H_2O$
Comparer : $[H_3O^+]_f \dots \dots < C$	Comparer : $[OH^-]_f \dots \dots < C$
Indication sur le taux d'avancement final : $\tau < 1$	Indication sur le taux d'avancement final : $\tau < 1$

3. Constante d'acidité d'un couple A/B et forces des acides et bases

On considère la réaction d'un acide AH avec l'eau.

Équation de la réaction : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \dots K_a$

3.1 Expression de la constante d'acidité, caractéristique du couple AH/A⁻ : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

On définit $pK_a = -\log(K_a)$

L'eau en tant que solvant n'intervient pas dans l'expression de K_a .

Par convention, on prend pour les concentrations les valeurs exprimées en mol.L⁻¹ mais K_a est sans unité.

K_a ne dépend que de la température.

Les tables donnent les valeurs de pK_a à 25 °C pour différents couples, comprises de 0 à 14.

3.2 Comparaison des forces des acides et des bases dans l'eau

Un acide AH réagissant avec l'eau est d'autant **plus fort** que la valeur

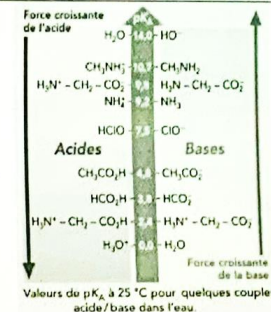
de pK_a du couple AH/A⁻ est **faible**... soit K_a **fort**.....

L'acide le plus fort dans l'eau est H_3O^+

Une base A⁻ réagissant avec l'eau est d'autant **plus forte** que la valeur

de pK_a du couple AH/A⁻ est **fort**... soit K_a **faible**.....

La base la plus forte dans l'eau est OH^-



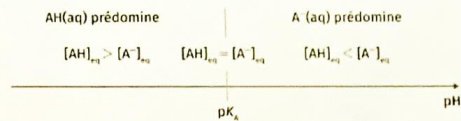
4. Diagrammes de prédominance et de distribution

4.1 Relation entre le pH d'une solution aqueuse d'un acide AH et le pKa

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

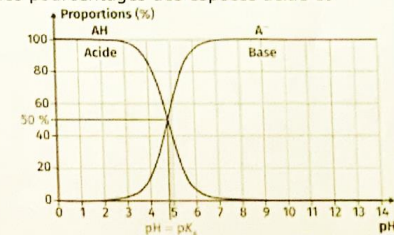
4.2 Le diagramme de prédominance est la

représentation, sur un axe gradué en pH, de l'espèce prédominante d'un couple donné selon la valeur de pK_a .



4.3 Le diagramme de distribution est la représentation des pourcentages des espèces acide et basique dans une solution en fonction de la valeur du pH.

Si $[AH] = [A^-] = \frac{C}{2}$ alors $pH = pK_a$

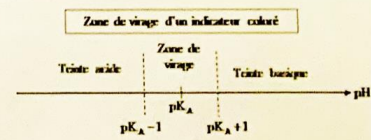


4.4 Les indicateurs colorés sont des couples acide-base notés HInd/Ind⁻ dont les deux espèces

conjuguées ont des teintes différentes.

La zone de virage de l'indicateur coloré est centrée sur la valeur de pK_a du couple HInd/Ind⁻, elle correspond au changement de teinte de l'indicateur coloré.

Lors d'un titrage, la zone de virage de l'indicateur choisi doit contenir la valeur du pH_E à l'équivalence.



4.5. Une solution tampon est un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

Pour une solution tampon, on a $pH = pK_a$ du couple.

Le pH d'une solution tampon varie très peu :

- par dilution
- par ajout d'acide ou base (en faible quantité)

4.6 Les acides α -aminés sont des molécules organiques qui contiennent un groupe carboxyle COOH (caractère acide) et un groupe amine NH_2 (caractère basique).

Une telle molécule correspond à deux couples acide-base de valeurs de pK_a différentes.

