

Cette séquence s'appuie sur le **coefficient de dissociation d'un acide faible** dans l'eau (T^{le}STL.PCM)

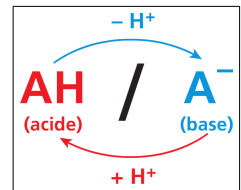
Objectifs :

- 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.

1. Équilibre acido-basique

• 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) + H₂O_(l) = A⁻_(aq) + H₃O⁺_(aq).

• Lors de la réaction d'un acide avec l'eau AH_(aq) + H₂O_(l) = A⁻_(aq) + H₃O⁺_(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 ₂ O _(l) → A ⁻ _(aq) + H ₃ O ⁺ _(aq) .	La double flèche est utilisée pour modéliser cette réaction non-totale : AH _(aq) + H ₂ O _(l) ⇌ A ⁻ _(aq) + H ₃ O ⁺ _(aq) .
Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.	Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau.

2. Constante d'acidité

- Les acides faibles donnant lieu à des équilibres, on retrouve les résultats établis au chapitre 1.

DISSOCIATION CONSTANTS OF INORGANIC ACIDS AND BASES (continued)

Name	Formula	Step	t/°C	pK _a
Hypochlorous acid	HClO		25	7.40
Ammonia	NH ₃		25	9.25
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂		25	4.756

• 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) + H₂O_(l) ⇌ A⁻_(aq) + H₃O⁺_(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 : $Q_{r, \text{éq}} = K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} \times 1}$ en se souvenant que l'eau solvant est remplacée par la valeur 1.

La constante d'acidité d'un acide faible réagissant dans l'eau selon AH_(aq) + H₂O_(l) ⇌ A⁻_(aq) + H₃O⁺_(aq) est :

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

- 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 :

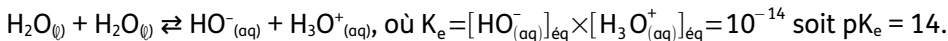
| $pK_a = -\log(K_a)$ ou $K_a = 10^{-pK_a}$

↳ Pour l'acide éthanoïque : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. $pK_a = -\log(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,75$ 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.

3.1. Autoprotolyse de l'eau

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



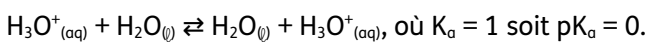
3.2. Force d'un acide

- 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.

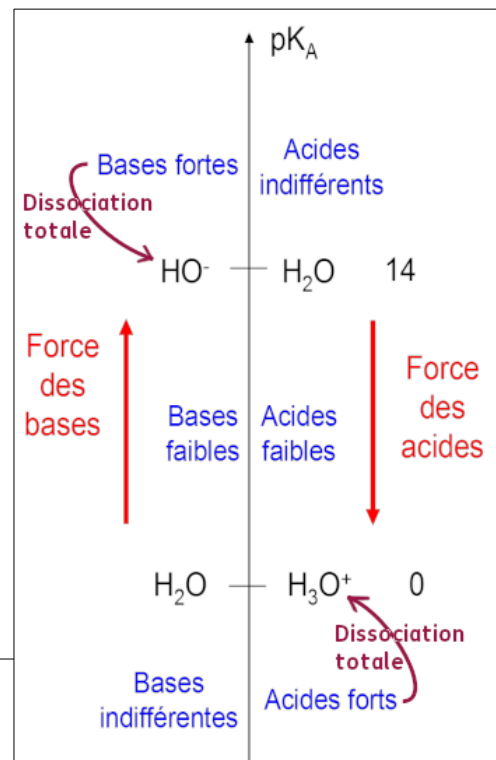
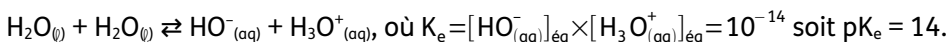
↳ L'acide éthanoïque de $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ est un acide plus fort que l'acide hypochloreux de $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,40$.

- 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 $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. L'équilibre dans l'eau s'écrit :



3.3. Force d'une base

- De même, la base la plus forte existant dans l'eau est l'ion hydroxyde HO^- . C'est la base du couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{HO}^-_{(aq)}$. L'équilibre dans l'eau s'écrit :



4.1. Coefficient de dissociation

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

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

- 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 $[A^-]_{\text{éq}} = \alpha \cdot c_{\text{ini}}$, le tableau avancement s'établit comme suit :

Unité : mol·L ⁻¹		AH _(aq)	+	H ₂ O _(l)	⇌	A ⁻ _(aq)	+	H ₃ O ⁺ _(aq)
État initial	x = 0	c _{ini}		solvant		0		0
État intermédiaire	x	c _{ini} - x		solvant		x		x
État final	x _{éq} = α · c _{ini}	c _{ini} - x _{éq} = (1 - α) · c _{ini}		solvant		x _{éq} = α · c _{ini}		x _{éq} = α · c _{ini}

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

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_{ini}. On peut montrer mathématiquement, ou observer en TP que :

Le coefficient de dissociation α tend vers 1 lorsque le rapport $\frac{K_a}{c_{\text{ini}}}$ augmente.

4.2. Influence de la valeur du K_a sur le coefficient de dissociation

- Pour une même valeur de c_{ini}, si K_a croît, le rapport $\frac{K_a}{c_{\text{ini}}}$ croît également, et α tend vers 1.

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.

4.3. Influence de la valeur de la concentration initiale sur le coefficient de dissociation

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

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

↳ Pour l'acide éthanoïque :

c _{ini}	pH	α
10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	2,88	1,3 %
10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	4,47	33,9 %