

Transformations acido-basiques

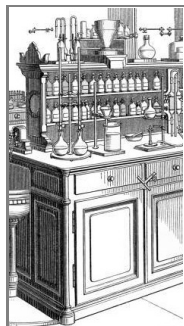
Plan du cours

I	Autoprotolyse de l'eau	2
I.A	Produit ionique de l'eau	2
I.B	Solution acide ou basique	2
II	Couple acide-base	3
II.A	Force des acides et des bases	4
II.B	Constante d'acidité et pKa	5
II.C	Distribution des espèces en fonction du pH	7
II.D	pH d'une solution d'acide faible ou de base faible	8
III	Transformation impliquant plusieurs couples acide-base	9
III.A	Approche qualitative : espèces compatibles	9
III.B	Approche quantitative : pH d'un mélange acide faible-base faible.	9

- R Résultat à connaître par cœur. M Méthode à retenir, mais pas le résultat.
D Démonstration à savoir refaire. Q Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

L'étude des transformations acido-basiques est motivée par leur omniprésence dans de multiples domaines et phénomènes : industrie (synthèse des engrais, des savons, des médicaments, etc.), biologie (digestion, photosynthèse, etc.), environnement (dépollution, capacité des puits de carbone, etc.).



Un peu d'histoire : Dès l'Antiquité, les philosophes grecs associaient le goût acide à certaines substances naturelles comme le vinaigre ou le citron. Au Moyen Âge, on pensait que les substances acides contenaient de minuscules particules pointues qui piquaient la langue, expliquant leur goût vif. Plus tard, au XVII^e siècle, Robert Boyle décrivit les acides selon leurs réactions caractéristiques, notamment avec les métaux. Antoine Lavoisier, au XVIII^e siècle, attribua l'acidité à la présence d'oxygène, une idée ensuite réfutée par Davy. C'est au XIX^e siècle qu'Arrhenius expliqua les acides comme des donneurs d'ions H^+ en solution aqueuse, définition qui fut élargie par Joannes Brønsted et Thomas Lowry. Le pH a été défini par Søren Sørensen en 1909.

Remarque préalable :

- les transformations acido-basiques sont toujours très rapides, on ne s'intéresse donc pas à leur cinétique ;
- nous ne considérerons dans ce cours que des transformations dont tous les réactifs et produits sont en solution, c'est-à-dire qu'ils ne disparaissent jamais complètement.

↪ on n'étudie que l'état final des transformations, qui est toujours un état d'équilibre chimique.

I - Autoprotolyse de l'eau

I.A - Produit ionique de l'eau

On appelle **autoprotolyse de l'eau** la réaction



Il s'agit d'une transformation spontanée : de l'eau parfaitement pure n'existe pas.

HO^- : ion hydroxyde, H_3O^+ : ion oxonium.

Espace 1

Les notations H_3O^+ et $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ sont équivalentes et désignent exactement la même espèce chimique. On peut utiliser l'une ou l'autre, mais il faut rester cohérent en ajoutant autant de H_2O que nécessaire dans l'écriture des équations de réaction.

On appelle **produit ionique de l'eau** K_e la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse. À l'équilibre,

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2} = K_e .$$

Sa valeur ne dépend que de la température et est égale à $1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C .

On pose $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25°C .

\leadsto connaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$ revient à connaître $[\text{HO}^-]$ et réciproquement

Remarque 1 : Le produit ionique de l'eau est une constante d'équilibre, il est donc logique que sa valeur dépende de la température et seulement d'elle. Ces variations peuvent être non négligeables : à 37°C , $K_e = 1,9 \cdot 10^{-14}$ et à 100°C , $K_e = 3,7 \cdot 10^{-13}$.

Remarque 2 : On note parfois $h = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$ et $\omega = a_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]/c^\circ$.

I.B - Solution acide ou basique

On appelle **pH** (potentiel hydrogène) la quantité $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$.

Le pH est sans dimension et sans unité.

Plus la concentration en H_3O^+ est élevée, plus le pH est faible.

Le pH se mesure à l'aide d'un **pH-mètre**, dont la mesure est généralement fiable à un chiffre après la virgule mais rarement plus. Pour une indication qualitative on peut utiliser du papier pH, qui change de couleur en fonction du pH du milieu.

Remarque : Comme le pH est défini de manière logarithmique, une faible variation de pH peut correspondre à des variations non négligeables de concentration. Par exemple, depuis 1980, le pH moyen des océans est passé de 8,12 à 8,05 sous l'effet de l'absorption (partielle) du surplus de CO_2 atmosphérique. Ce qui peut paraître insignifiant correspond en fait à une variation de concentration de $7,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une augmentation de 17%!

Solution neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} \text{ donc } \text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{\text{p}K_e}{2} = 7.$$

Remarque : Ce n'est le cas qu'à 25 °C : par exemple, à 37 °C, le pH de neutralité n'est plus que 6,8.

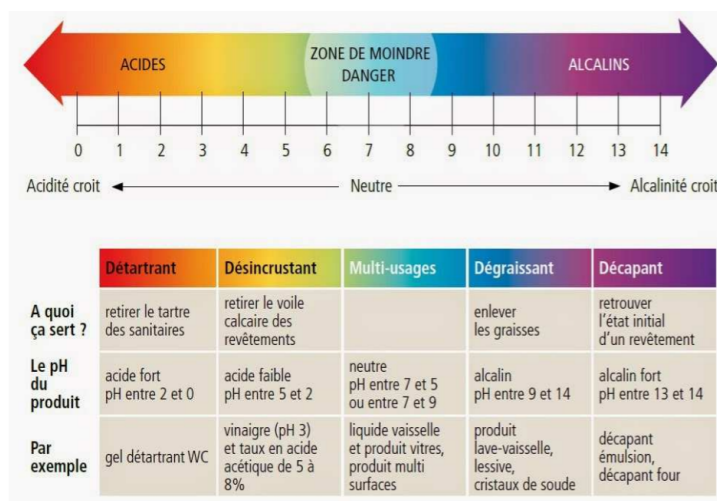
Solution acide : $[H_3O^+] > [HO^-]$

$$[H_3O^+] > \sqrt{K_e} \text{ donc } \log[H_3O^+] > \frac{1}{2} \log K_e \text{ donc } \text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2} = 7.$$

Solution basique : $[H_3O^+] < [HO^-] \iff \text{pH} > 7.$

Ordres de grandeur :

pH	Nature	Exemples	Couleur
1	Hyper Acide	• HCl dilué 100 fois	0
2		• Suc gastrique	1
2,3	Acide	• Jus de citron	2
2,5		• Vinaigre, coca	2,5
4		• Jus de raisin, de tomate	3
4,5		• Bière	3,5
5		• Café	4
5,5		• Eau de Perrier, thé	4,5
6		• Urine	5
6,5	• Lait	6	
7	Neutre	• Eau pure à 25°C	7
		• Salive de 6,5 à 7,4	7,5
7,4	Basique	• Sang à 37°C	8
8		• Aspirine	9
8,5		• Eau de mer	9,5
10		• Eau savonneuse	10
11		• Eau de chaux	11
11,5		• Ammoniaque	11,5
12		• Eau de Javel	12
12,5	Hyper Basique	• Hydroxyde de calcium	12,5
13		• Soude à 4g/l	13
14	• Hydroxyde de sodium	14	



Source : <https://cahier-de-prepa.fr/pcsi-bergson/>

II - Couple acide-base

On appelle **acide** une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .

On appelle **base** une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .

Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de protons forment un **couple acide-base**, on dit qu'elles sont **conjuguées** l'une avec l'autre.

Un **polyacide** ou une **polybase** peut échanger plusieurs protons, et former plusieurs couples successifs.

Un **ampholyte** ou **espèce amphotère** est susceptible à la fois de capter et céder un proton.

Il agit donc comme la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

On utilise souvent la notation générique AH/A^- et une demi-équation acido-basique $AH = A^- + H^+$, ce qui est très pratique ... mais potentiellement un peu piégeux. En particulier, une base n'est pas forcément chargée, et il existe également des bases chargées positivement.

Remarque : L'eau est une espèce amphotère, et la réaction d'autoprotolyse de l'eau est celle entre l'acide eau (couple H_2O/HO^-) et la base eau (couple H_3O^+/H_2O).

II.A - Force des acides et des bases

• Acide fort et acide faible



Un acide est dit **fort** s'il se transforme en sa base conjuguée de façon quasi-totale lorsqu'il est placé dans l'eau.

Il est dit **faible** dans le cas contraire.

(R)

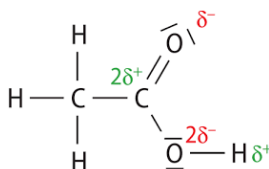
- ▷ Les acides forts ne peuvent exister qu'à l'état de traces dans l'eau.
- ▷ On dit qu'un acide fort est **totalement dissocié** en sa base conjuguée et H_3O^+ .
- ▷ La base conjuguée d'un acide fort est dite **indifférente** : comme l'acide n'existe presque pas, elle est inerte dans l'eau, c'est-à-dire que ses propriétés basiques sont masquées.

(Q)



Un acide est dit d'autant plus fort qu'il est dissocié dans l'eau.

Remarque culturelle : La nature acide d'une molécule est liée à la présence d'un atome d'hydrogène porteur d'une charge partielle positive. Plus cette charge partielle est élevée, plus la molécule sera à même de céder cet hydrogène sous forme de proton H^+ .



Notons qu'une espèce protique est généralement acide également, puisque la proticité s'explique par la présence d'une liaison OH ou NH fortement polarisée.

• Base forte et base faible

(R)



Une base est dite **forte** si elle se transforme en son acide conjugué de façon quasi-totale lorsqu'elle est placée dans l'eau.

Elle est dite **faible** dans le cas contraire.

- ▷ Comme les acides forts, les bases fortes ne peuvent exister qu'à l'état de traces dans l'eau.
- ▷ Une base forte est dite **totalement protonée** dans l'eau. L'acide conjugué est dit **indifférent**.
- ▷ L'acide conjugué d'une base faible est nécessairement un acide faible.

(Q)



Une base est dite d'autant plus forte qu'elle est protonée dans l'eau.

(M)

Application 1 : pH d'une solution de base forte

Considérons une solution d'amidure de potassium $\text{K}^+ + \text{NH}_2^-$ à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'amidure étant une base forte, écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de la préparation de la solution et calculer son pH.

• Effet nivelant du solvant

L'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau en quantité macroscopique est H_3O^+ : si on met un acide plus fort dans l'eau, il réagit avec l'eau de façon quasi-totale pour former H_3O^+ . De même, la base la plus forte pouvant exister dans l'eau est HO^- .

(Q)



Une solution d'acide fort équivaut à une solution contenant H_3O^+ en même concentration ; une solution de base forte à une solution contenant HO^- en même concentration.

En corollaire, deux acides forts se comportent exactement de la même façon dans l'eau et il n'est pas possible de les distinguer sur le plan acido-basique. On parle d'**effet nivelant** du solvant, du verbe niveler qui signifie « mettre au même niveau ».

- Exemples

Le nom, la formule et la nature des espèces indiquées en gras sont exigibles d'après le programme.

Acide	Base	Formules chimiques	
Acide chlorhydrique	Ion chlorure	HCl/Cl ⁻	Acide fort
Acide nitrique	Ion nitrate	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	Acide fort
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	Acide fort
Ion hydrogénosulfate	Ion sulfate	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	
Acide phosphorique	Ion dihydrogénophosphate	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	
Ion dihydrogénophosphate	Ion hydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	
Ion hydrogénophosphate	Ion phosphate	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	
Acide acétique ou éthanoïque	Ion acétate ou éthanoate	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	
Acide carbonique ⁴	Ion hydrogénocarbonate	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	
Ion ammonium	Ammoniac	NH ₄ ⁺ /NH ₃	
Ammoniac	Ion amidure	NH ₃ /NH ₂ ⁻	Base forte

II.B - Constante d'acidité et pK_a

- Définition et interprétation

On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide du couple et l'eau :



On pose $\text{p}K_a = -\log K_a$, soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$.

Les $\text{p}K_a$ sont des données tabulées, systématiquement donnés sauf cas particulier. On peut les déterminer expérimentalement par des expériences de type dosage.

Compte tenu de la définition, on constate que la dissociation d'un acide dans l'eau est d'autant plus favorisée que la constante d'acidité du couple est élevée :

Un acide est d'autant plus fort et sa base conjuguée d'autant plus faible que la constante d'acidité du couple dans lequel il intervient est élevée et son $\text{p}K_a$ est faible.

- Relation de Henderson

$$\log K_a = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \rightsquigarrow \quad \text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Espace 4

Relation de Henderson :

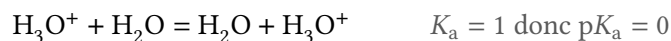
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

4. L'acide carbonique H₂CO₃ n'est autre que du CO₂ dissous : CO_{2(g)} + H₂O = H₂CO_{3(aq)}, ce qui explique pourquoi les émissions de CO₂ entraînent une acidification des océans.

• Limites de l'échelle des pKa

L'échelle des pK_a est bornée en raison de l'effet nivelant du solvant.

▷ l'acide le plus fort est H_3O^+ , qui intervient dans le couple H_3O^+/H_2O :



Espace 5

▷ réciproquement, la base la plus forte est HO^- , qui intervient dans le couple H_2O/HO^- :



Espace 6

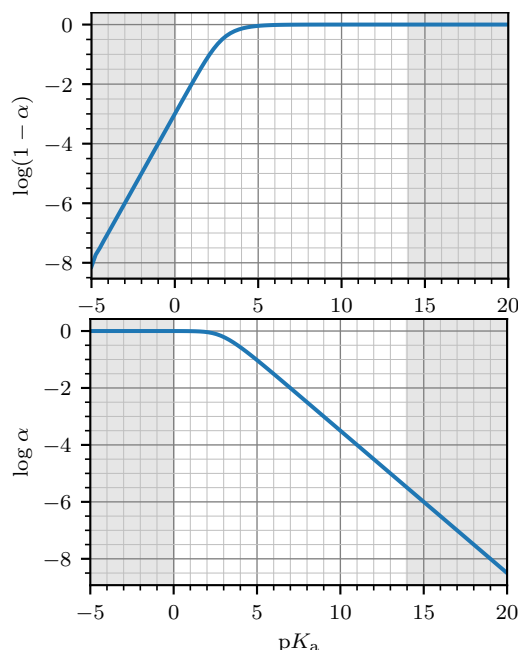
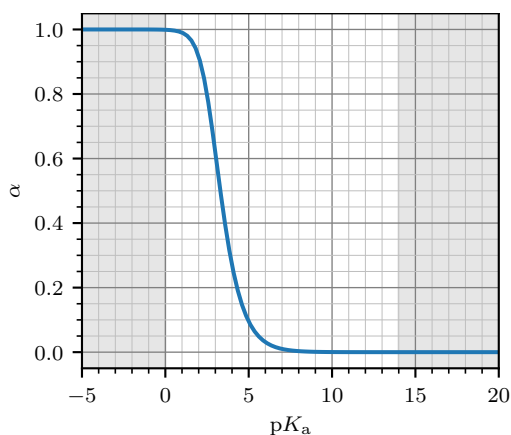
R



Les pK_a des couples impliquant des acides et bases faibles dans l'eau sont tous compris entre 0 et 14.

► **Pour approfondir** : Bien qu'étant quasi-totale, la réaction entre un acide fort et l'eau n'est pas associée à une constante d'acidité $K_a \gg 1$ pour autant. En effet, l'eau étant le solvant, les quantités de matière disponibles des deux réactifs sont très différentes, si bien que la transformation s'avère quasi-totale dès que $K_a > 1$. Autrement dit, un couple acide fort/base indifférente peut être caractérisé par un pK_a négatif.

Pour s'en convaincre, on peut s'intéresser au taux de dissociation d'un acide AH en fonction du pK_a du couple pour une concentration apportée c donnée. Le taux de dissociation α est défini comme la proportion d'acide ayant réagi avec l'eau : $[AH] = (1 - \alpha)c$ et $[A^-] = \alpha c$. Les courbes ci-dessous sont obtenues par résolution de la loi d'action des masses pour la réaction entre l'acide et l'eau avec $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y lit que le taux de dissociation est supérieur à 99,9 % pour les couples caractérisés par $pK_a < 0$ ($\log(1 - \alpha) < -3$ soit $1 - \alpha < 10^{-3}$).



Réciproquement, un couple acide indifférent/base forte peut être associé à un pK_a supérieur à 14 ... ce que confirment les courbes ci-dessus puisque le taux de dissociation d'un acide indifférent y apparaît inférieur à 10^{-5} , ce qui signifie concrètement qu'il n'est quasiment pas dissocié.

Déterminer expérimentalement ces pK_a est possible de manière indirecte en utilisant d'autres solvants que l'eau. ■

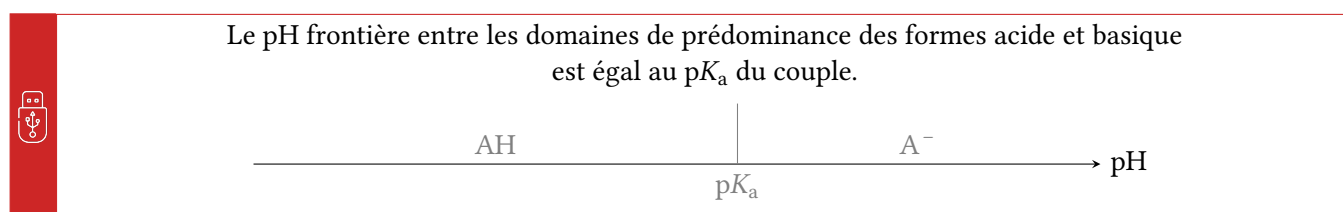
II.C - Distribution des espèces en fonction du pH

Le pH est une quantité mesurable facilement, en général bien plus qu'une concentration d'une espèce quelconque. Il est donc intéressant de connaître l'espèce prédominante au sein d'un couple en fonction du pH, c'est-à-dire la plus concentrée des formes acide ou basique. Par ailleurs, cela nous sera également utile pour prévoir les transformations acido-basiques.

- **Diagramme de prédominance**

D'après la relation d'Henderson $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, la base est prédominante si $\text{pH} > \text{p}K_a$, donc à pH élevé, et l'acide est prédominant si $\text{pH} < \text{p}K_a$, donc à pH faible.

Espace 7



R

Dans le cas d'un polyacide, les domaines de prédominance sont tout simplement séparés par les $\text{p}K_a$ successifs.

- **Diagramme de distribution**

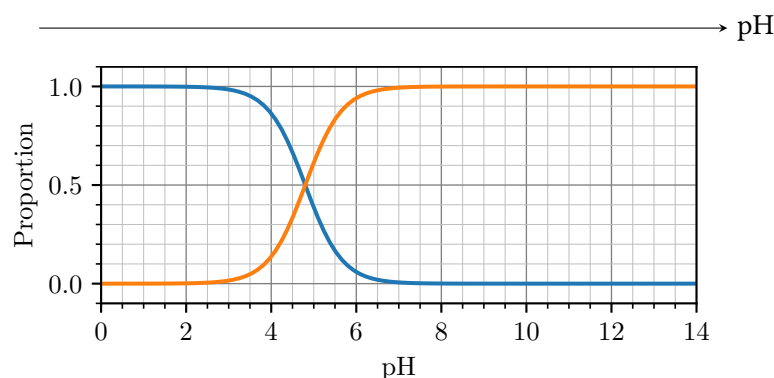


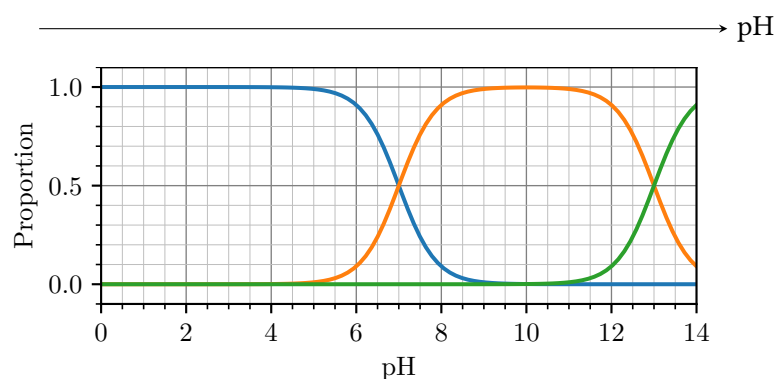
Application 2 : Diagramme de distribution et de prédominance

- 1 - Construire les diagrammes de prédominance pour les exemples ci-dessous et en déduire les $\text{p}K_a$.
- 2 - On prépare une solution de concentration apportée $c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_2S , puis on y augmente le pH jusqu'à 12,5 par ajout d'une base forte. Déterminer les concentrations des trois espèces soufrées.

M

Exemple 1 : couple de l'acide éthanoïque.



Exemple 2 : couples du diacide sulfureux H_2S .

- **Négligeabilité et majorité**

(R)



Dans le contexte de la chimie des solutions, une espèce est dite **négligeable** devant son espèce conjuguée si le rapport des concentrations est inférieur à 1/10.

L'espèce conjuguée est alors dite **majoritaire**.

▷ A^- négligeable devant AH :

$$\text{Henderson} : \text{pH} < \text{pK}_a + \log 0,1 = \text{pK}_a - 1$$

Espace 8

▷ AH négligeable devant A^- :

$$\text{pH} > \text{pK}_a + \log 10 = \text{pK}_a + 1$$

Espace 9

(R)



L'acide d'un couple est majoritaire et la base négligeable si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, et réciproquement la base est majoritaire et l'acide négligeable si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$.

Si $\text{pH} \in [\text{pK}_a - 1, \text{pK}_a + 1]$ alors les deux espèces doivent être considérées.

Remarque : Un indicateur coloré est un couple dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. Lorsque l'une des deux est majoritaire, on ne voit que sa teinte. La zone de virage correspond au domaine de pH pour lequel les deux espèces sont présentes en concentration comparable.

II.D - pH d'une solution d'acide faible ou de base faible

(M)

Application 3 : pH d'une solution d'acide éthanöïque

Calculer le pH d'une solution d'acide éthanöïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $\text{pK}_{a1} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

(M)

Application 4 : pH d'une solution d'ammoniac

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $\text{pK}_{a2} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

III - Transformation impliquant plusieurs couples acide-base

III.A - Approche qualitative : espèces compatibles



Deux espèces sont dites **compatibles** s'il existe un intervalle de pH dans lequel elles sont toutes les deux l'espèce prédominante de leur couple.

(R)

↪ deux espèces compatibles peuvent coexister en quantités macroscopiques.

Exemple : en pratique, la compatibilité se voit par comparaison des diagrammes de prédominance.

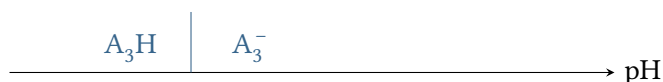


▷ espèces compatibles avec A_1H :
 A_2H , A_3H et A_3^-



▷ espèces incompatibles avec A_1H :
 A_2^-

Espace 10



Espace 11

⚠ **Attention !** Rien n'interdit à une base et un acide d'être compatibles, p.ex. ici A_1H et A_3^- .



Dans l'état final d'une transformation acido-basique, les espèces prédominantes des différents couples sont toujours compatibles entre elles.

(R)

Conséquence :

- ▷ si les espèces introduites sont compatibles, alors la réaction entre elles est assez peu déplacée ($K < 1$) et ne modifie pas beaucoup les concentrations ;
- ▷ si les espèces introduites sont incompatibles, alors la réaction entre elles est plutôt favorisée ($K > 1$) et modifie notablement les concentrations, ce qui conduit à un changement d'espèce prédominante dans un couple au moins.

***Remarque :** Pourquoi « dans un couple au moins » et pas « dans les deux couples » ? Si l'un des réactifs est apporté en excès par rapport à l'autre, l'avancement final de la réaction peut ne pas être suffisant pour que le réactif en excès perde son statut d'espèce prédominante.*

III.B - Approche quantitative : pH d'un mélange acide faible-base faible

Lorsqu'une solution contient plusieurs espèces ayant des propriétés acido-basiques, de multiples réactions ont lieu simultanément, puisque tous les acides réagissent avec toutes les bases, y compris l'eau. Toutefois, ces diverses réactions n'ont pas le même impact sur le bilan de matière. Dans les cas simples (les seuls au programme de MPSI), il suffit d'en considérer une seule :



La réaction qui fixe l'état final du système est celle de plus grande constante d'équilibre. Elle est appelée **réaction prépondérante**.

↪ la réaction prépondérante est celle entre les espèces les moins compatibles.

Application 5 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

Posons $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mélange un même volume V de deux solutions :

- ▷ une solution d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration $6c_0$;
- ▷ une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c_0$.

Données : $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 2 - En utilisant des diagrammes de prédominance, identifier les espèces présentes dans l'état final.
- 3 - Déterminer les concentrations de toutes les espèces dans l'état final.
- 4 - Calculer le pH de la solution.

(M)

Remarque importante : le pH, donc la concentration en H_3O^+ , dépendent de c_0 ... alors que H_3O^+ n'est ni un réactif ni un produit. Comment l'expliquer ?

→ H_3O^+ est formé par les réactions des différents acides avec l'eau ainsi que par l'autoprotolyse, qui ont lieu en parallèle de la réaction qu'on a étudié, et atteignent elles aussi à un état final d'équilibre chimique.

R



Dans l'état d'équilibre d'une transformation chimique, tous les équilibres chimiques sont atteints.

La loi d'action des masses s'applique pour n'importe lequel de ces équilibres, et donc la relation d'Henderson pour n'importe quel couple.

►► **Pour approfondir :** Une question plus subtile est celle du bilan de matière : quelles réactions faut-il considérer ? Est-il suffisant de se limiter à une seule ? Laquelle ? Seul le cas où une unique réaction suffit est au programme de MPSI, mais il n'est pas inintéressant d'aller voir un peu plus loin.

À chaque réaction est associé un bilan de matière donc une inconnue, son avancement, et une loi d'action des masses donc une équation. On obtient alors un système comptant autant d'équations que d'inconnues, que l'on peut résoudre au moins numériquement. Toutefois, cette résolution peut être complexe et il est nécessaire de procéder à des simplifications pour le faire à la main. L'idée consiste à traiter ces réactions comme si elles avaient lieu *successivement*, en commençant par celle qui a le plus d'influence sur le bilan de matière, c'est-à-dire la réaction prépondérante. Cette approche générique est appelée *méthode de la réaction prépondérante*.

Sur l'exemple de l'application 5, compte tenu des espèces mises en jeu, les quatre réactions indépendantes à considérer sont



Le bilan de matière de la réaction prépondérante (1) est celui discuté dans l'application 5. Montrons que la modification induite par la réaction secondaire (2) est négligeable. Cette réaction est considérée comme ayant lieu *après* la réaction prépondérante, son état initial est donc l'état final de la réaction (1) ... et comme dans cette approche aucune autre réaction n'a encore eu lieu, on a initialement $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$.

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
après (1)	$2c_0$		solvant		c_0		0
après (1) et (2)	$2c_0 - x'$		solvant		$c_0 + x'$		x'

Cette réaction peut être considérée comme peu déplacée puisque $K_{a1} \ll 1$, donc

$$\frac{(c_0 + x')x'}{2c_0 - x'} \simeq \frac{x'}{2} = K_{a1} \quad \text{d'où} \quad x' = 2K_{a1} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0$$

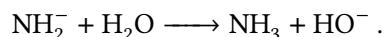
ce qui justifie de négliger l'avancement de cette réaction secondaire pour calculer les concentrations en CH_3COOH et CH_3COO^- . Notons qu'on retrouve sans surprise la valeur du pH obtenue par la loi d'Henderson dans l'application 5.

Attention à ne pas lire ce que je n'ai pas écrit : je n'ai écrit nulle part que cette réaction n'avait pas lieu (sinon il n'y aurait pas de H_3O^+ dans le milieu, ce qui n'a aucun sens), seulement qu'il n'était pas nécessaire de prendre en compte son avancement x' pour appliquer la LAM avec une bonne précision ... et donc pas nécessaire de calculer ledit avancement x' . Le bilan de matière de la réaction prépondérante suffit. Des situations plus compliquées existent, mais nous n'aurons pas à les étudier. ■

Correction des applications de cours

Application 1 : pH d'une solution de base forte

La réaction est

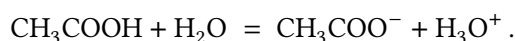


Comme elle est quasi-totale (base forte), alors à l'équilibre $[\text{HO}^-] = c$, d'où

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{c} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = -\log \frac{K_e}{c} = \text{p}K_e - \log c = 14 - 3 = 11 .$$

Application 3 : pH d'une solution d'acide faible

Lors de la préparation de la solution, l'acide éthanoïque réagit avec l'eau selon la réaction



Comme $K_a = 10^{-4,8} \ll 1$, on la suppose peu déplacée, donc

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_a \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K_a c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

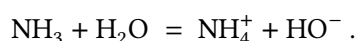
et on déduit

$$\text{pH} = -\log x = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c) = 3,4 .$$

Validation de l'hypothèse peu déplacée : $x \ll c$ donc confirmé ... ou on peut aussi vérifier que $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$ donc domaine de majorité de CH_3COOH ... ou encore le vérifier sur les courbes de distribution.

Application 4 : pH d'une solution de base faible

Lors de la préparation de la solution, l'ammoniac réagit avec l'eau selon la réaction



Constante d'équilibre : d'après la LAM,

$$K^\circ = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-\text{p}K_e + \text{p}K_a} = 10^{-4,8} .$$

Comme $K^\circ \ll 1$, on la suppose peu déplacée donc

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K^\circ \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K^\circ c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{x} = 10^{-10,6} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 10,6 .$$

On peut pousser au bout le calcul littéral,

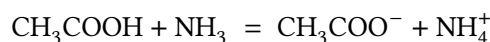
$$\text{pH} = -\log K_e + \log x = -\log K_e + \frac{1}{2} \log \frac{K_e}{K_a} + \frac{1}{2} \log c$$

ce qui donne en fin de compte

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c) .$$

Application 5 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

1 La réaction s'écrit



Avec toujours la même astuce sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}} = 10^{4,4}$$

2 Tracer les diagrammes de prédominance. Les espèces introduites sont incompatibles, donc on s'attend à trouver les espèces conjuguées dans l'état final.

- NH_3 est limitant : c'est donc NH_4^+ qui sera majoritaire ;
- CH_3COOH est en excès : on ne peut « pas savoir » qui de CH_3COOH ou CH_3COO^- est prédominant dans l'état final, mais seulement que les deux espèces seront présentes en quantité macroscopique.

3 Comme on verse deux fois la même volume, les concentrations initiales sont divisées par deux. Puisque $K \gg 1$ on suppose la transformation quasi-totale.

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
état initial	$3c_0$		c_0		0		0
état d'équilibre	$3c_0 - x_{\text{éq}} = 2c_0$		$c_0 - x_{\text{éq}} = \varepsilon$		$x_{\text{éq}} = c_0$		$x_{\text{éq}} = c_0$

Pour valider l'hypothèse, on détermine la concentration finale du réactif limitant avec la LAM :

$$K = \frac{c_0^2}{2\varepsilon c_0} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{c_0}{2K} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0.$$

Cohérent avec l'hypothèse initiale.

4 Quel couple utiliser ?

- dans le principe : les deux sont exactement équivalents, par unicité du pH à l'équilibre ;
- en pratique, il est préférable d'utiliser le couple dans lequel les *deux* espèces sont présentes en quantité macroscopiques dans l'état final car les approximations donnent une précision quasiment tout le temps suffisante.

Sinon, il faut utiliser le calcul exact et c'est plus compliqué.

Ainsi,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,8 + \log \frac{c_0}{2c_0} = 4,5.$$

On dispose alors d'un deuxième moyen de valider l'hypothèse de transformation quasi-totale en vérifiant que $\text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1$, ce qui confirme que NH_3 est négligeable à l'état final.