

Chapitre TRF 04

Equilibres acido-basiques

Sommaire

- I. Couples et constante d'acidité K_a**
 - I.1. Acide et base
 - I.2. Constante d'acidité et pK_a
 - I.3. Couples usuels
 - II. Diagrammes de prédominance et de distribution**
 - II.1. Relation de Henderson
 - II.2. Diagramme de prédominance
 - II.3. Diagramme de distribution
 - III. Equation de réaction**
 - III.1. Prévion à partir des diagrammes
 - III.2. Prévion à partir des pK_a
 - III.3. Ecriture de l'équation et constante d'équilibre
 - IV. Composition à l'équilibre**
 - IV.1. Mise en solution d'acide faible
 - IV.2. Mise en solution d'acide fort
 - IV.3. Mise en solution de base faible
 - IV.4. Mise en solution de base forte
 - IV.5. Réaction entre acide fort et base forte
 - V. Solutions tampons**
-

I. Couples et constante d'acidité K_a

I.1. Acide et base

Rappels :

- Un acide de Brønsted-Lowry est une espèce chimique dont l'entité est susceptible de céder un proton H^+ .
- Une base de Brønsted-Lowry est une espèce chimique dont l'entité est susceptible de capter un proton H^+ .

L'espèce obtenue par déprotonation d'un acide est appelée base conjuguée. Les deux espèces forment un couple acide/base. Le passage d'une forme à l'autre est modélisé par l'équation générique $AH = A^- + H^+$.

Application 1 Parmi ces espèces, lesquelles sont des acides de Brønsted-Lowry ?
 CH_3COOH , MnO_4^- , CH_3CH_2OH , NH_4^+ , H_2O , H_2CO_3 , HCO_3^- .

Un acide pouvant céder plusieurs protons est appelé polyacide. Par exemple, H_2CO_3 est un diacide : sa base conjuguée HCO_3^- peut céder un proton pour former CO_3^{2-} . De manière analogue, CO_3^{2-} est une dibase.

Application 2 Ecrire les couples acide/base successifs de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

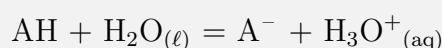
Une espèce qui est à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre est appelée ampholyte ou amphotère. Exemple : HCO_3^- .

I.2. Constante d'acidité et pK_a

Chaque couple acide/base est caractérisé par un nombre appelé constante d'acidité noté K_a .

♥ A retenir

Par définition, la constante d'acidité K_a associée à un couple AH/A^- est la constante d'équilibre associée à la réaction d'équation :



Comme toute constante d'équilibre, sa valeur est positive, et dépend de la température. Elle est usuellement fournie à 25 °C.

🔍 Remarque

Il s'agit de la réaction entre l'acide AH du couple AH/A^- et l'eau base du couple $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(\ell)}$.

La constante d'acidité peut s'exprimer en fonction des activités des espèces. Pour un acide AH et une base A^- en solution aqueuse diluée :

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

(l'activité de l'eau solvant vaut 1.)

Application 3 Exprimer la constante d'acidité associée au couple $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$.

Selon la nature des espèces AH et A^- les valeurs de K_a peuvent être d'ordre de grandeur très différents. C'est pourquoi on préfère l'utilisation de pK_a , défini par : $pK_a = -\log(K_a)$. Par exemple si $K_a = 10^{-9}$, $pK_a = 9$. Réciproquement, $K_a = 10^{-pK_a}$.

Application 4 Si $pK_a = 4,8$, que vaut K_a ?

L'eau appartient à deux couples acide/base (à connaître) : $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$. Les pK_a associés sont à 25 °C :

- $pK_a(H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}) = 0$ car $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = 1$
- $pK_a(H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}) = 14$ car $K_a = \frac{[HO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = K_e$

K_e est le produit ionique de l'eau, c'est la constante d'équilibre associée à la réaction d'auto-protolyse de l'eau : $2 H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$. $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C soit $pK_e = 14$.

♥ A retenir

Tout acide AH tel que $pK_a(AH/A^-) < 0$ est dit acide fort. Il réagit intégralement avec l'eau lors de sa dissolution. Sinon il s'agit d'un acide faible.

Toute base A^- telle que $pK_a(AH/A^-) > 14$ est dit base forte. Sinon il s'agit d'une base faible.

Application 5 Sachant que $pK_a(CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CO_2^-_{(aq)}) = 4,8$, commenter la force de $CH_3CO_2H_{(aq)}$ et $CH_3CO_2^-_{(aq)}$.

Un acide est d'autant plus fort que le pK_a associé est faible.

Application 6 Quel est l'acide le plus fort : $CH_3CO_2H_{(aq)}$ ou $FCH_2CO_2H_{(aq)}$?

Données : $pK_a(CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CO_2^-_{(aq)}) = 4,8$;

$pK_a(FCH_2CO_2H_{(aq)}/FCH_2CO_2^-_{(aq)}) = 2,6$

Les facteurs qui entraînent la stabilisation de la base provoquent une diminution du pK_a (l'équilibre entre acide et base est plus favorable à la base).

Exemple : Déprotonation de la pentan-3-one

Application 7 Proposer une explication à la différence de pK_a entre les couples de l'application précédente.

I.3. Couples usuels

Certains couples usuels sont à connaître par coeur :

♥ A retenir

- Acide sulfurique H_2SO_4 / Ion hydrogénosulfate HSO_4^-
Ion hydrogénosulfate HSO_4^- / Ion sulfate SO_4^{2-}
 H_2SO_4 est souvent considéré comme un diacide fort (en toute rigueur seul le premier pK_a est négatif), l'acide sulfurique est donc noté $2 H_3O^+ + SO_4^{2-}$.
- Acide nitrique HNO_3 / Ion nitrate NO_3^-
Acide fort, l'acide nitrique est noté $H_3O^+ + NO_3^-$.
- Acide chlorhydrique HCl / Ion chlorure Cl^-
Acide fort, l'acide chlorhydrique est noté $H_3O^+ + Cl^-$.

- Acide phosphorique H_3PO_4 / Ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^-
Ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- / Ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}
Ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} / Ion phosphate PO_4^{3-}
Triacide faible
- Acide acétique ou acide éthanóïque CH_3COOH / Ion acétate ou ion éthanoate CH_3COO^-
Acide faible (exemple typique)
- Dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ (parfois aussi noté $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) ou acide carbonique H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) / Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-
Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- / Ion carbonate CO_3^{2-}
Diacide faible
- Eau H_2O / Ion hydroxyde HO^-
 NaOH = Hydroxyde de sodium. Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium = Soude
 KOH = Hydroxyde de potassium. Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium = Potasse
- Ion ammonium NH_4^+ / Ammoniac NH_3
Acide faible
 NH_3 : Exemple typique de base faible.

Remarque

En toute rigueur HCl est le chlorure d'hydrogène et l'acide chlorhydrique est la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. La solution aqueuse d'ammoniac sous certaines concentrations est l'ammoniaque.

II. Diagrammes de prédominance et de distribution

II.1. Relation de Henderson

Considérons un couple acide faible AH / base faible A^- , dont les deux espèces sont présentes en solution aqueuse. La relation entre le pH de cette solution et les concentrations des deux espèces à l'équilibre (= lorsque les espèces sont présentes et qu'il n'y a pas de variation observable de la composition du système), dite relation de Henderson, est :

A retenir

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right)$$

Le pH d'une solution dépend assez logiquement de la nature du couple acide/base présent (par la valeur du $\text{p}K_a$) et des concentrations des deux espèces.

Application 8 Démontrer la relation de Henderson.

Rappel : Par définition, $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right)$.

Rappel : Expression de la constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} \times C^\circ}$

⚠ Attention !

⌋ Vigilance sur le vocabulaire : le pH caractérise une solution, le pK_a un couple.

II.2. Diagramme de prédominance

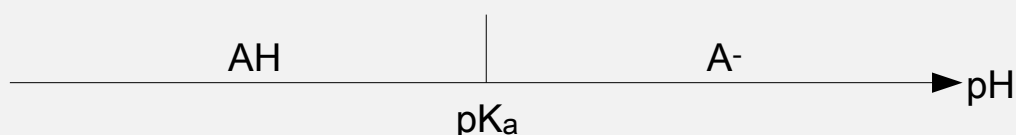
D'après la relation de Henderson, si $[AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$, le pH de la solution est inférieur au pK_a du couple.

Application 9 Démontrer cette phrase : "Si $[AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$, le pH de la solution est inférieur au pK_a du couple".

Lorsque $[AH]_{\text{éq}} > [A^-]_{\text{éq}}$ on dit que la forme acide AH prédomine. On obtient alors le diagramme de prédominance suivant :

♥ A retenir

Diagramme de prédominance simple

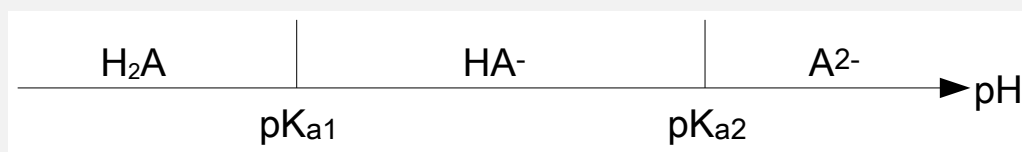
**🔍 Remarque**

Connaissant le diagramme de prédominance d'un couple acide/base, on peut donc retrouver son pK_a d'après la valeur du pH à la frontière.

Pour un polyacide si les différents pK_a ne sont pas proches le diagramme de prédominance est la juxtaposition des diagrammes obtenus pour chaque couple.

♥ A retenir

Diagramme de prédominance pour un diacide



(pK_{a1} représente $pK_a(H_2A/HA^-)$, pK_{a2} représente $pK_a(HA^-/A^{2-})$)

Application 10 Retrouver les valeurs des pK_a des couples concernés d'après le diagramme de prédominance suivant :



On souhaite parfois étudier la prédominance nette, c'est-à-dire quand une espèce est au moins dix fois plus concentrée que l'autre. Dans ce cas les frontières sont à $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

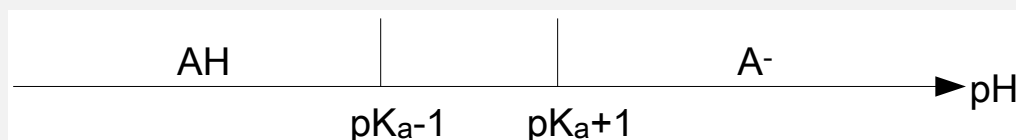
Démonstration pour la prédominance nette de l'acide :

$$[AH]_{\text{éq}} > 10[A^-]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) < -1 \Leftrightarrow pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) < pK_a - 1$$



A retenir

Diagramme de prédominance nette pour un monoacide



Application 11 Que vaut le pH par rapport au pK_a si $[AH]_{\text{éq}} > 100[A^-]_{\text{éq}}$?

II.3. Diagramme de distribution

Un outil plus avancé est le diagramme de distribution, pour lequel on connaît la répartition entre les différentes formes pour toutes les valeurs de pH. Pour obtenir ce diagramme on fixe la concentration totale des différentes formes. Ainsi pour un monoacide, on fixe $C = [AH]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}}$, pour un diacide on fixe $C = [H_2A]_{\text{éq}} + [HA^-]_{\text{éq}} + [A^{2-}]_{\text{éq}}$.

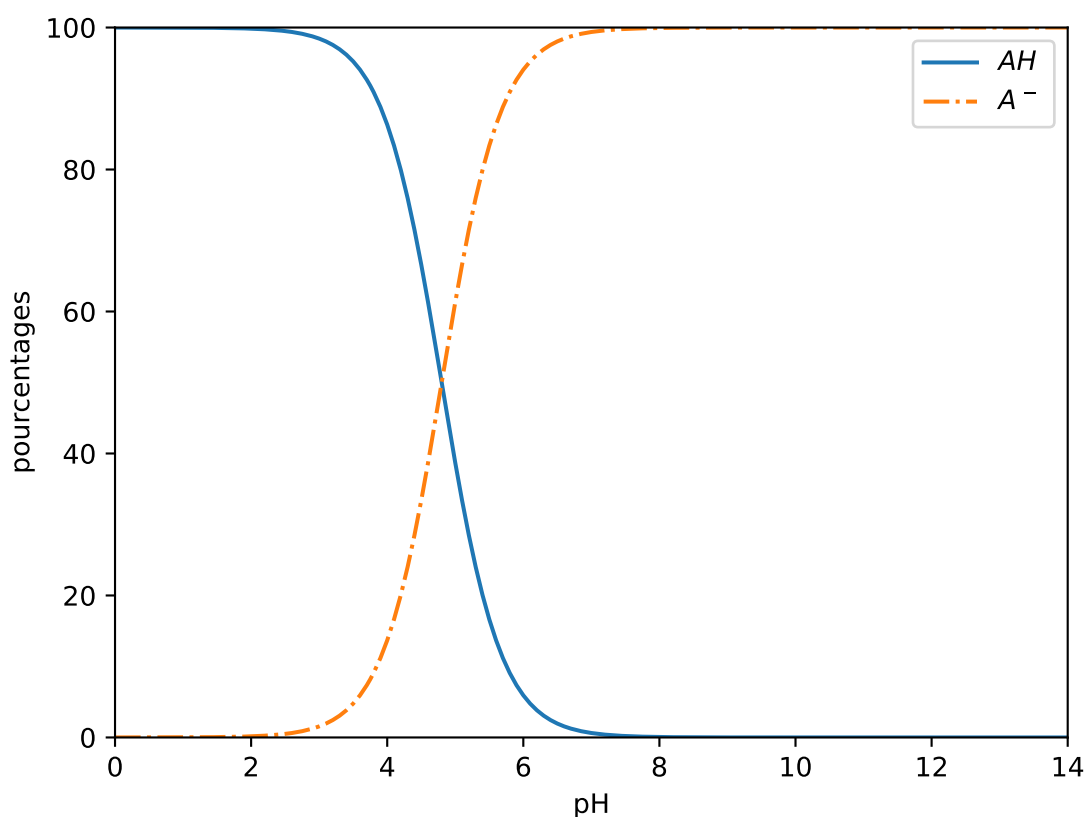
Exemple du monoacide : On souhaite exprimer la proportion $\alpha = \frac{[AH]_{\text{éq}}}{C}$ de la forme AH et la proportion $\beta = \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{C}$ de la forme A^- pour tout pH.

$$\alpha = \frac{[AH]_{\text{éq}}}{C} = \frac{[AH]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

$$\beta = \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{C} = \frac{C - [AH]_{\text{éq}}}{C} = 1 - \alpha$$

Lorsque $\text{pH} = pK_a$ on retrouve bien $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$ soit $[AH]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}}$. Le pK_a d'un couple peut donc être déterminé par lecture graphique à l'intersection des courbes de distribution.

L'implémentation de ces équations avec Python permet d'obtenir le diagramme de distribution de la page suivante. *Le notebook Jupyter correspondant est disponible en ligne.*



Code Python

```

1 # Chargement de bibliothèques
2 import matplotlib.pyplot as plt # Pour les tracés
3
4 plt.clf() # Efface les graphiques en cas d'exécutions successives
5
6 # Valeur des paramètres
7 pKa = 4.8 # Valeur numérique nécessaire pour le tracé, exemple acide éthanique
8
9 # Création des listes servant de base au tracé
10
11 liste_pH = [0.05*i for i in range(280)] # Liste des pH pour les calculs
12 liste_pH.append(14) # Ajout du pH 14 dans tous les cas
13 liste_AH = []
14 liste_Amoins = []
15
16 # Calcul des proportions à chaque pH
17
18 for pH in liste_pH: # Balayage des pH
19     alpha = 1/(1+10**(pH-pKa)) # Calcul de la proportion de forme acide
20     beta = 1 - alpha # Calcul de la proportion de forme basique
21     liste_AH.append(100*alpha) # Ajout des valeurs aux listes,
22     # 100 pour valeurs de pourcentages entre 0 et 100

```

```

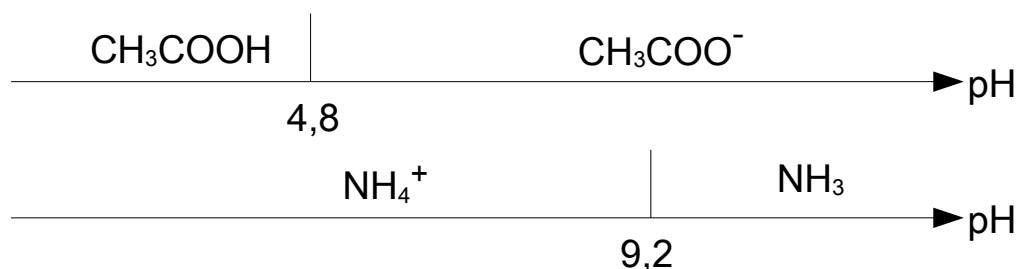
23     liste_Amoins.append(100*beta)
24
25 # Tracé des graphiques
26
27 plt.xlim(0,14) # Limites de l'axe des abscisses
28 plt.ylim(0,100) # Limites de l'axe des ordonnées
29 plt.xlabel('pH') # Légende abscisses
30 plt.ylabel('pourcentages') # Légende ordonnées
31 plt.plot(liste_pH,liste_AH, label='$AH$') # Graphe du pourcentage d'acide
32 plt.plot(liste_pH,liste_Amoins,label='$A^-$', linestyle='dashdot')
33 # Graphe du pourcentage de base
34 plt.legend() # Legende des graphiques
35 plt.show() # Affichage

```

III. Equation de réaction

III.1. Prévision à partir des diagrammes

Considérons le mélange d'une solution contenant de l'ammoniac et d'une solution contenant de l'acide éthanoïque. L'ammoniac est la base du couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ de $\text{p}K_a = 9,2$, l'acide éthanoïque l'acide du couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ de $\text{p}K_a = 4,8$. La superposition des diagrammes de prédominance est représentée ci-dessous.



On constate que l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et l'ammoniac $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ ne peuvent pas être simultanément les espèces prédominantes de leurs couples, du fait de l'unicité du pH de la solution. Il se produit donc une réaction entre ces deux espèces.

Application 12 Quels mélanges conduisent nécessairement à une réaction acido-basique parmi les mélanges suivants ?

- Acide acétique + Ion ammonium,
- Ion acétate + Ion ammonium,
- Acide carbonique + Ammoniac,
- Acide éthanoïque + Ion carbonate,
- Ion acétate + Ion hydrogénocarbonate.

Données : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3_{(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}) = 6,4$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 10,3$;

III.2. Prévision à partir des pK_a

Une autre approche pour prévoir l'existence ou non de réaction consiste à :

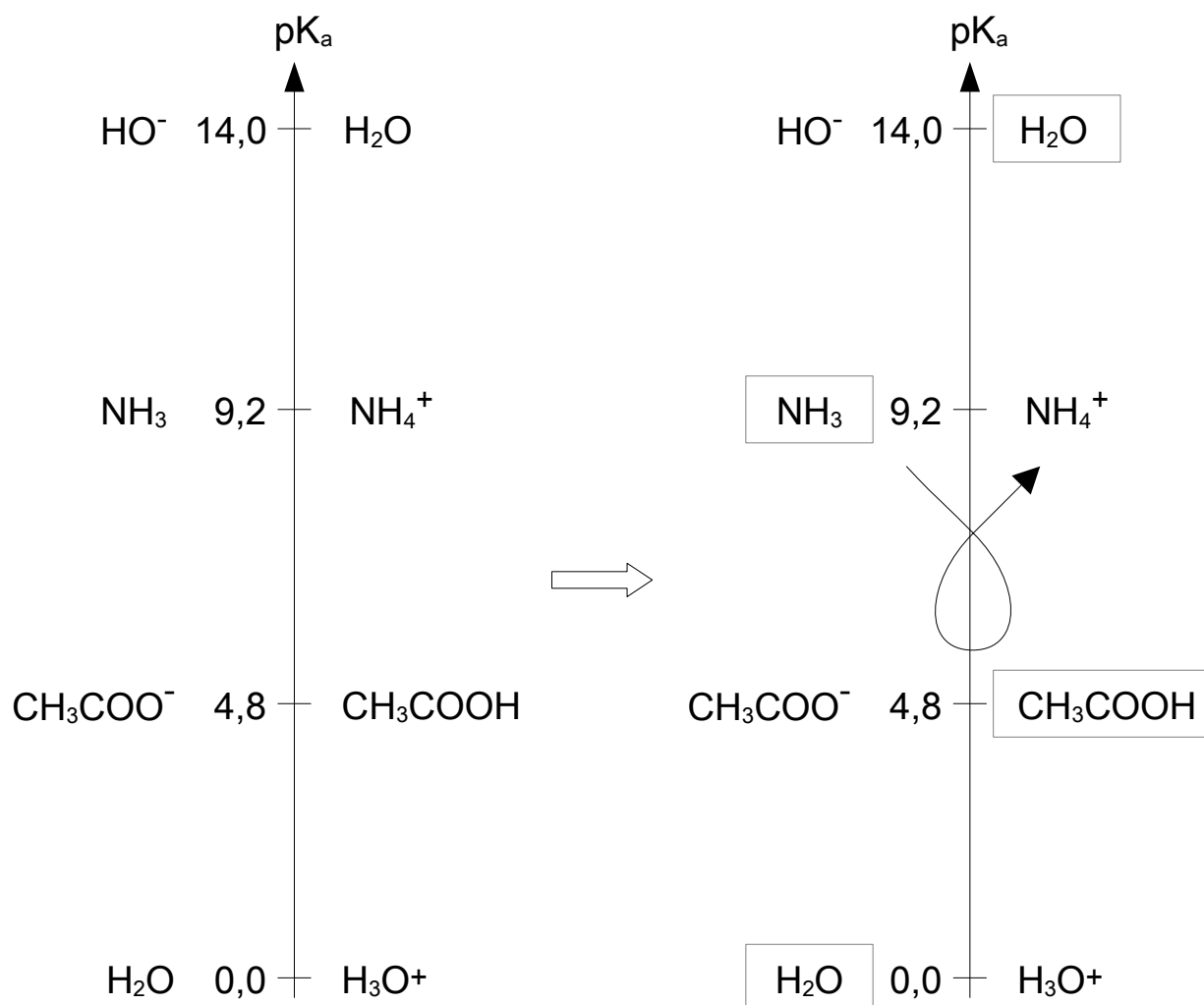
1. tracer un axe vertical en pK_a et placer les couples : acide à droite de l'axe, base à gauche.
2. entourer toutes les espèces présentes (y compris l'eau).

🔍 Remarque

On néglige la présence d'ions H_3O^+ et HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau.

3. tracer une boucle comme un "gamma" manuel entre l'acide présent le plus fort (le plus en bas à droite) et la base présente la plus forte (la plus en haut à gauche).

Si la boucle est tracée dans le sens naturel (de la gauche vers la droite) une réaction entre ces deux espèces est à envisager : c'est la "règle du gamma".



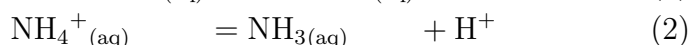
Application 13 Refaire les prévisions de l'application précédente avec l'outil de "la règle du gamma".

III.3. Ecriture de l'équation et constante d'équilibre

On souhaite écrire l'équation de la réaction entre l'acide AH du couple AH/A⁻ et la base B⁻ du couple BH/B⁻. Pour cela :

1. On écrit les équations caractéristiques de chaque couple,
2. On les combine de manière à simplifier les H⁺ en veillant à ce que les réactifs présents soient à gauche dans l'équation.

Par exemple pour la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac :



Une réaction acido-basique met donc en jeu le transfert d'un (ou plusieurs) proton(s) d'une espèce chimique à une autre.

A retenir

Dans le cas de l'échange d'un seul proton, la constante d'équilibre K° associée vaut :

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_a(\text{base}) - \text{p}K_a(\text{acide})}$$

où $\text{p}K_a(\text{acide})$ représente le $\text{p}K_a$ du couple dont l'acide réagit et $\text{p}K_a(\text{base})$ le $\text{p}K_a$ du couple dont la base réagit.

Soit ici $K^\circ = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4}$. Il est donc très aisé de prévoir rapidement si les réactions qui peuvent se dérouler possèdent une grande constante d'équilibre ou non.

Application 14 Calculer les constantes d'équilibre des réactions prévues dans l'application précédente.

La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre permet d'effectuer des bilans de matière à l'aide de tableaux d'avancements comme au chapitre TRF 01. Une fois ce bilan de matière effectué, on peut réitérer la démarche pour prévoir si d'autres réactions peuvent se dérouler dans le milieu étudié.

IV. Composition à l'équilibre

La mise en solution d'un acide (ou d'une base) provoque un changement de pH du milieu, dont la valeur dépend de la nature de l'acide (ou de la base). Nous allons étudier les différentes situations-types de mise en solution, puis dans un second temps un exemple de réaction directe entre espèces acido-basiques.

IV.1. Mise en solution d'acide faible

1. Situation étudiée : On ajoute $n_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol d'acide acétique pur à $V = 1,00$ L d'eau distillée. La variation de volume au cours de l'ajout est négligeable (*0,06 mL ajoutés*).

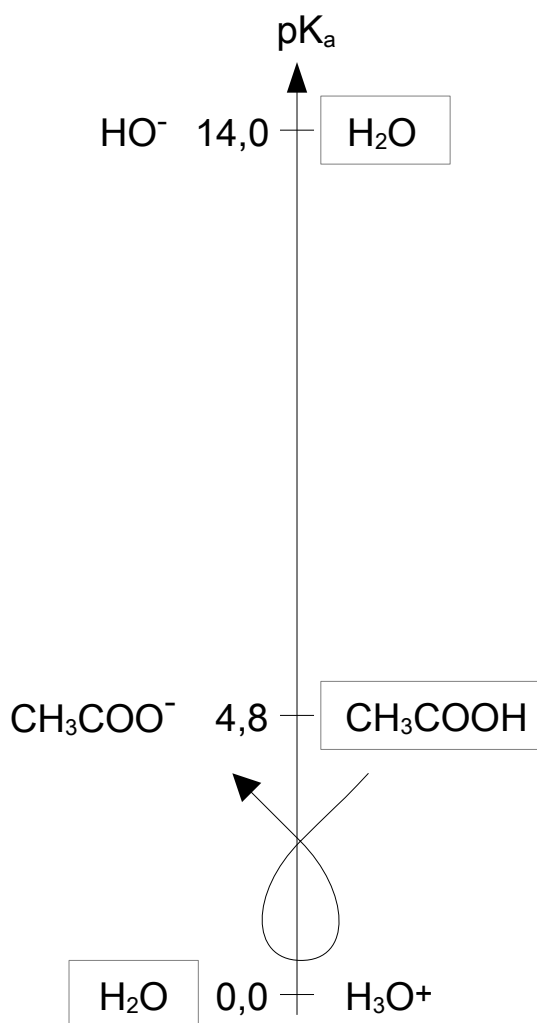
2. Prévision de réaction :

Remarque

L'utilisation des diagrammes de prédominance n'est pas possible lorsque l'eau appartient à un des couples.

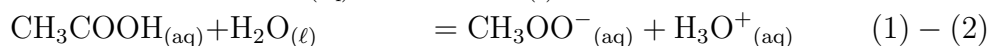
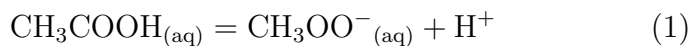
Remarque

On considère instantané, et préalable à toute réaction, le processus de solvatation de l'acide acétique introduit.



Le "gamma" est inversé et l'écart de pK_a grand, donc la réaction sera très peu favorable aux produits.

3. Ecriture de l'équation de réaction :



4. Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{0,0-4,8} = 10^{-4,8}$$

🔍 Remarque

Compte-tenu de l'équation de réaction il est normal de retrouver $K^\circ = K_a$.

5. Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	n_0	Excès		0	$0^{(*)}$
Etat quelconque	$n_0 - \xi$	Excès		ξ	ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

6. Composition à l'équilibre :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \\ &= \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \times C^\circ} \\ &= \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} \\ &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \text{ et } C_0 = \frac{n_0}{V} \end{aligned}$$

🔍 Remarque

On note parfois la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

La résolution fournit $\xi_{V\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} &= C_0 - \xi_{V\text{éq}} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \xi_{V\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

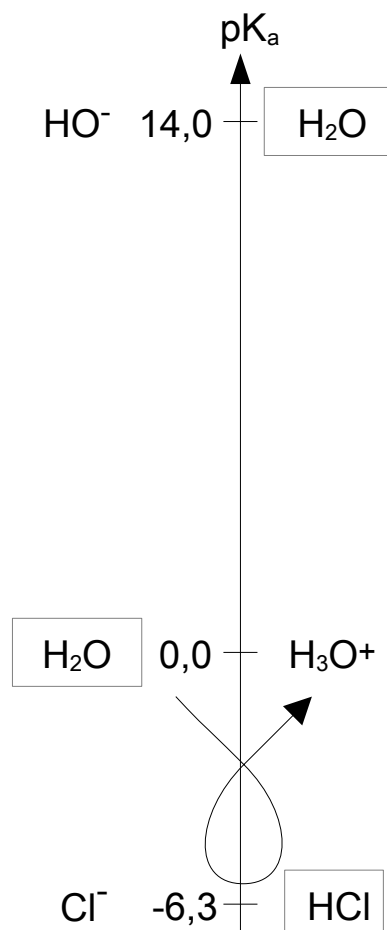
$$\text{et } \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = -\log \left(\frac{1,2 \times 10^{-4}}{1,0} \right) = 3,9.$$

7. Commentaires :

- La valeur du pH est cohérente avec le fait que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ prédomine (et la solution est acide).
- L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est faiblement dissocié, ce qui est en accord avec son $\text{p}K_a$ caractéristique d'un acide faible.
- Comme K° est faible, on effectue parfois l'hypothèse que l'avancement volumique à l'équilibre $\xi_{V\text{éq}}$ est faible devant la concentration initiale C_0 . L'équation à résoudre devient alors $K^\circ = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{C_0 \times C^\circ}$ ce qui est légèrement plus simple. On obtient ici $\xi_{V\text{éq}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les conclusions seront donc très proches.

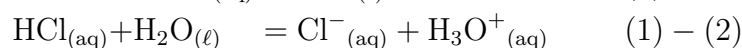
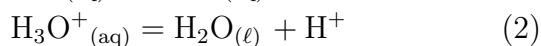
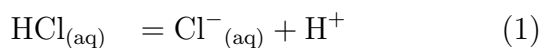
IV.2. Mise en solution d'acide fort

1. Situation étudiée : On dissout $n_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol de chlorure d'hydrogène gazeux pur dans $V = 1,00$ L d'eau distillée. La variation de volume est négligeable.
2. Prévision de réaction :
Donnée : $pK_a(\text{HCl}_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = -6,3$.



Le "gamma" est direct et l'écart de pK_a grand, la réaction sera favorable aux produits.

3. Ecriture de l'équation de réaction :



4. Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{0,0 - (-6,3)} = 10^{6,3}$$

Remarque

Compte-tenu de l'équation de réaction il est normal de retrouver $K^\circ = K_a$.

5. Tableau d'avancement :

	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	n_0		Excès		0		$0^{(*)}$
Etat quelconque	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

6. Composition à l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \left(\frac{[\text{HCl}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \\
 &= \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCl}]_{\text{éq}} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \text{ et } C_0 = \frac{n_0}{V}
 \end{aligned}$$

La résolution fournit $\xi_{V\text{éq}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \xi_{V\text{éq}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) = -\log \left(\frac{1,00 \times 10^{-3}}{1,0} \right) = 3,0.$$

$[\text{HCl}]_{\text{éq}}$ ne peut pas être calculée par soustraction $C_0 - \xi_{V\text{éq}}$ du fait des chiffres significatifs. Un ordre de grandeur peut être obtenu par :

$$[\text{HCl}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K^\circ \times C^\circ} = \frac{1,00 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-3}}{10^{6,3} \times 1,00} = 10^{-12,3} = 5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. Commentaires :

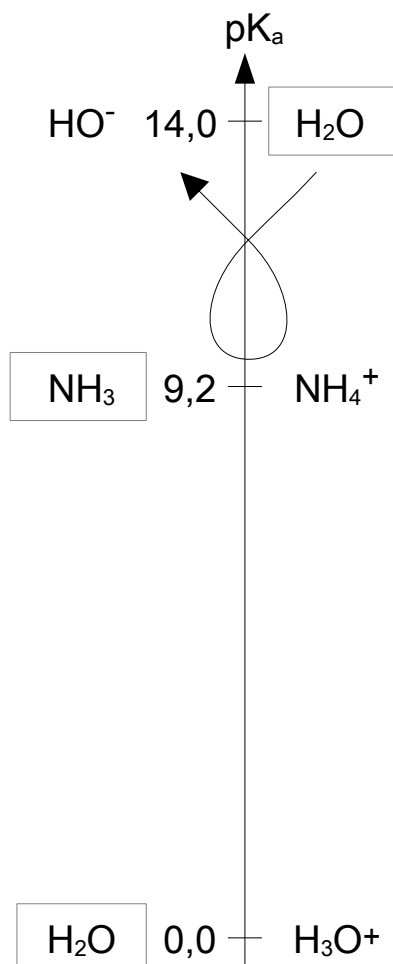
- HCl est totalement dissocié, ce qui est en accord avec son $\text{p}K_a$ d'acide fort.
- Cl^- n'a donc pas de réel pouvoir basique (sinon il réagirait avec H_3O^+ qui est le meilleur acide, selon la réaction inverse de celle étudiée).

♥ A retenir

Tout acide de $\text{p}K_a$ négatif est totalement dissocié dans l'eau, ce qui permet d'aboutir directement à la concentration en H_3O^+ de la solution. "HCl à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ " signifiera donc "une solution contenant $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_3O^+ et $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cl^- ". Ceci est vrai quelle que soit la valeur du $\text{p}K_a$ négatif. Il n'est pas possible de distinguer un acide de $\text{p}K_a = -5$ d'un acide de $\text{p}K_a = -10$ dans l'eau. On parle d'effet nivelant de l'eau. Cela implique aussi de ne pas pouvoir avoir de pH négatif dans l'eau pour des solutions diluées.

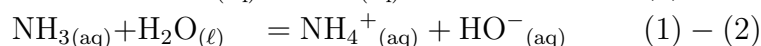
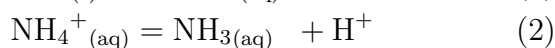
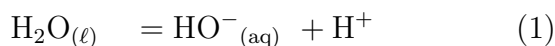
IV.3. Mise en solution de base faible

1. Situation étudiée : On dissout $n_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol d'ammoniac dans $V = 1,00$ L d'eau distillée. La variation de volume au cours de la dissolution est négligeable.
2. Prévion de réaction :



Le "gamma" est inversé et l'écart de $\text{p}K_a$ grand, donc la réaction sera très peu favorable aux produits.

3. Ecriture de l'équation de réaction :



4. Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{9,2-14,0} = 10^{-4,8}$$

5. Tableau d'avancement :

	$\text{NH}_3(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	=	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$
Etat initial	n_0		Excès		0		$0^{(*)}$
Etat quelconque	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

6. Composition à l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \\
 &= \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \text{ et } C_0 = \frac{n_0}{V}
 \end{aligned}$$

Remarque

On note parfois w la concentration $[\text{HO}^-]$.

La résolution fournit $\xi_{V\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_3]_{\text{éq}} &= C_0 - \xi_{V\text{éq}} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} &= [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \xi_{V\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-14}}{1,2 \times 10^{-4}} = 8,3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

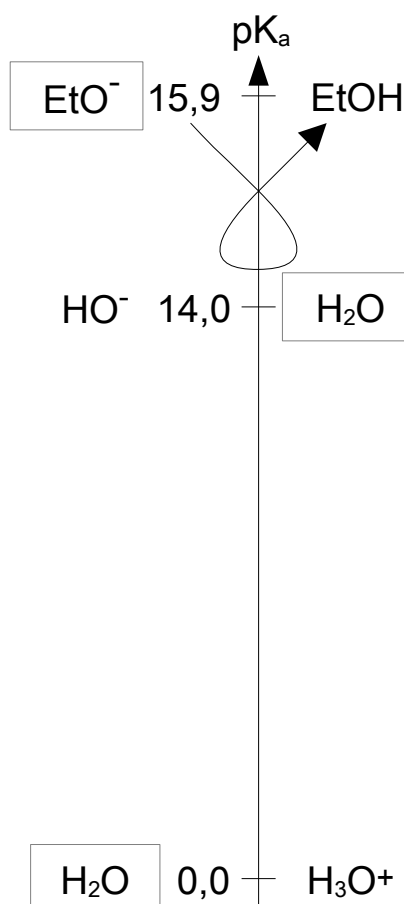
$$\text{et } \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) = -\log \left(\frac{8,3 \times 10^{-11}}{1,0} \right) = 10,1.$$

7. Commentaires :

- La valeur du pH est cohérente avec le fait que NH_3 prédomine (*et la solution est basique*).
- L'acide éthanoïque NH_3 est faiblement protoné, ce qui est en accord avec son $\text{p}K_a$ caractéristique d'une base faible.
- Comme K° est faible, on effectue parfois l'hypothèse que l'avancement volumique à l'équilibre $\xi_{V\text{éq}}$ est faible devant la concentration initiale C_0 . L'équation à résoudre devient alors $K^\circ = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{C_0 \times C^\circ}$ ce qui est légèrement plus simple. On obtient ici $\xi_{V\text{éq}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les conclusions seront donc très proches.

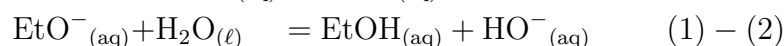
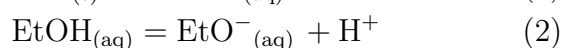
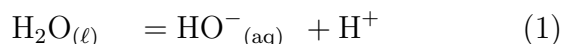
IV.4. Mise en solution de base forte

- Situation étudiée : On imagine dissoudre $n_0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol d'éthanolate de sodium pur dans $V = 1,00$ L d'eau distillée. La variation de volume au cours de la dissolution est négligeable. La séparation en ions éthanolate et ions sodium est supposée se dérouler avant toute autre réaction.
- Prévision de réaction :
 $pK_a(\text{EtOH}_{(\text{aq})}/\text{EtO}^-_{(\text{aq})}) = 15,9$



Le "gamma" est direct, la réaction sera probablement favorable aux produits.

- Ecriture de l'équation de réaction :



- Calcul de la constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{15,9-14,0} = 10^{1,9}$
- Tableau d'avancement :

	EtO ⁻ _(aq)	+	H ₂ O _(ℓ)	=	EtOH _(aq)	+	HO ⁻ _(aq)
Etat initial	n_0		Excès		0		0 ^(*)
Etat quelconque	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

6. Composition à l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \left(\frac{[\text{EtO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{EtOH}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \\
 &= \frac{[\text{EtOH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{EtO}^-]_{\text{éq}} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} \\
 &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \text{ et } C_0 = \frac{n_0}{V}
 \end{aligned}$$

La résolution fournit $\xi_{V\text{éq}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$\begin{aligned}
 [\text{EtOH}]_{\text{éq}} &= [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \xi_{V\text{éq}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-14}}{1,00 \times 10^{-3}} = 1,00 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{1,00 \times 10^{-11}}{1,0}\right) = 11,0.$$

$[\text{EtO}^-]_{\text{éq}}$ ne peut pas être calculée par soustraction $C_0 - \xi_{V\text{éq}}$ du fait des chiffres significatifs. Un ordre de grandeur peut être obtenu par :

$$[\text{EtO}^-]_{\text{éq}} = \frac{[\text{EtOH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{K^\circ \times C^\circ} = \frac{1,00 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-3}}{10^{1,9} \times 1,00} = 10^{-4,1} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. Commentaires :

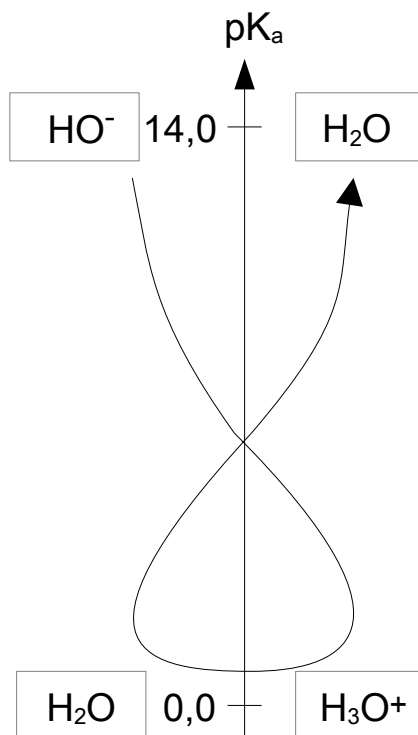
- EtO^- est totalement protoné, ce qui est en accord avec son $\text{p}K_a$ de base forte.
- La situation est décrite comme "on imagine dissoudre" car :
 - Il n'y a aucun intérêt à faire cette manipulation avec de l'éthanolate de sodium dangereux à manipuler, alors que la même solution finale sera obtenue en ajoutant de l'éthanol dans la soude.
 - Cette réaction peut être exothermique et donc provoquer des projections, dangereuses compte-tenu du pH. La manipulation de bases fortes est donc généralement proscrite en solutions aqueuses. On retrouve la consigne de sécurité "Réagit violemment au contact de l'eau".

 **A retenir**

Toute base de $\text{p}K_a$ supérieur à 14,0 est totalement protonée dans l'eau, ce qui permet d'aboutir directement à la concentration en HO^- de la solution. Ceci est vrai quelle que soit la valeur du $\text{p}K_a$ supérieure à 14,0. Il n'est pas possible de distinguer une base de $\text{p}K_a = 17,0$ d'une base de $\text{p}K_a = 25,0$ dans l'eau. On parle d'effet nivelant de l'eau. Cela implique aussi de ne pas pouvoir avoir de pH supérieur à 14,0 dans l'eau pour des solutions diluées.

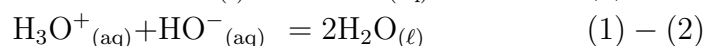
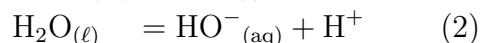
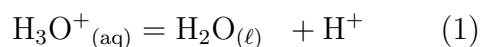
IV.5. Réaction entre acide fort et base forte

1. Situation étudiée : On fait réagir un volume V_a d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume V_b de soude de concentration $C_b = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Prédiction de réaction :



Le "gamma" est direct et l'écart de pK_a grand, la réaction sera très favorable aux produits.

3. Ecriture de l'équation de réaction :



4. Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{14,0-0,0} = 10^{14,0}$$

Remarque

Il s'agit de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau, on obtient donc l'inverse de la constante d'équilibre associée.

5. Tableau d'avancement :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Etat initial	$C_a V_a$		$C_b V_b$		Excès
Etat quelconque	$C_a V_a - \xi$		$C_b V_b - \xi$		Excès

6. Composition à l'équilibre :

- Première stratégie : méthode habituelle sans hypothèse. On pose :

$$K^\circ = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^2 = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$= \frac{(C^\circ)^2}{\frac{C_a V_a - \xi_{\text{éq}}}{V_a + V_b} \times \frac{C_b V_b - \xi_{\text{éq}}}{V_a + V_b}} = \dots$$

et on résout, en ayant fixé au préalable les valeurs de V_a et V_b .

- Deuxième stratégie : on utilise le fait que la constante d'équilibre est très grande pour supposer la transformation totale et écrire $\xi_{\text{éq}} = \xi_{\text{max}}$.
 - Si $C_a V_a < C_b V_b$, le réactif limitant est H_3O^+ , $\xi_{\text{éq}} = C_a V_a$ et :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{(C^\circ)^2}{K^\circ \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{(C^\circ)^2}{K^\circ \times \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}}$$

- Si $C_a V_a > C_b V_b$, le réactif limitant est HO^- , $\xi_{\text{éq}} = C_b V_b$ et :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{(C^\circ)^2}{K^\circ \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{(C^\circ)^2}{K^\circ \times \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}}$$

- Si $C_a V_a = C_b V_b$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{C^\circ}{\sqrt{K^\circ}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. Commentaires :

Remarque

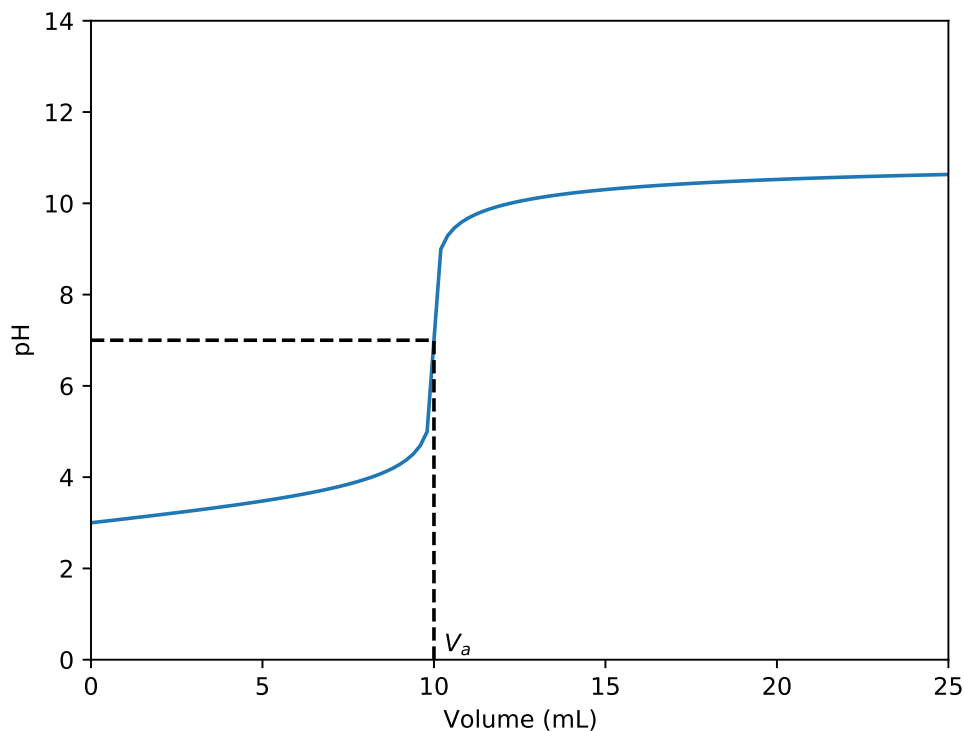
Rappel préliminaire : la composition finale d'un système ne dépend pas de la manière dont ont été mélangés les réactifs, en une étape ou de manière fractionnée.

- On retrouve ici les 3 situations typiques d'un titrage. Si on considère que le volume V_a d'acide est contenu dans un bécher, et que le volume V_b est ajouté à la burette, on traverse successivement les situations suivantes :
 - (a) Au début du titrage le volume V_b versé est faible donc $V_b < V_a$. Comme dans l'exemple choisi ici $C_a = C_b$ cela implique $C_b V_b < C_a V_a$. La totalité de la soude introduite réagit, le réactif limitant est HO^- .
 - (b) En poursuivant l'ajout de base arrive la situation $V_b = V_a$, soit $C_b V_b = C_a V_a$, les deux réactifs sont limitants simultanément. Cette situation est appelée équivalence dans le cadre d'un titrage : on a introduit autant de base que nécessaire pour faire réagir la totalité de l'acide initialement présent.

(c) Après cette situation, $V_b > V_a$ soit $C_b V_b > C_a V_a$, la totalité de l'acide a réagi.

Le graphique suivant montre le pH calculé à l'aide des expressions précédentes en fonction du volume V_b (*le script Python utilisé est disponible en ligne.*).

- Le raisonnement effectué ici est strictement identique quels que soient l'acide fort et la base forte employés du fait de l'effet nivelant du solvant commenté précédemment.



V. Solutions tampons

Considérons un volume V d'une solution équimolaire en acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ et en ion acétate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$, c'est-à-dire telle que $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$. D'après la relation de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \right) = \text{p}K_a$$

Considérons l'ajout d'un certain volume V_{ajout} d'eau distillée à cette solution. Les concentrations après dilution sont :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{après}} = \frac{V}{V + V_{\text{ajout}}} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{avant}}$$

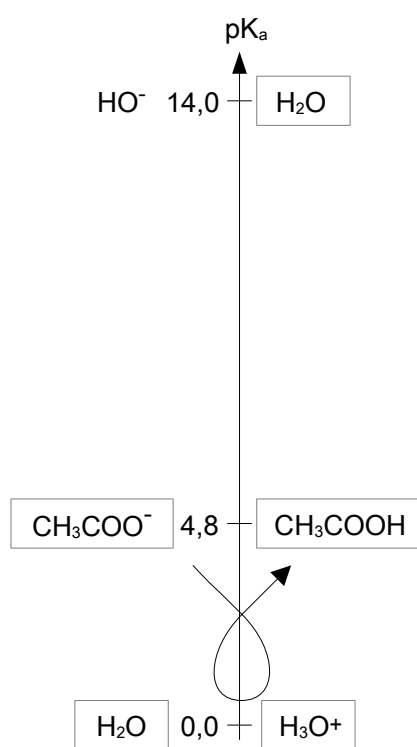
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{après}} = \frac{V}{V + V_{\text{ajout}}} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{avant}}$$

On en déduit :

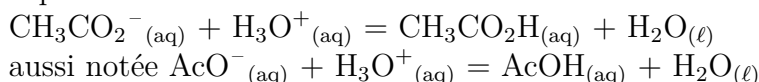
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{après}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{après}}} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{avant}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{avant}}} \right) = \text{p}K_a$$

La dilution ne modifie pas le pH de cette solution.

Considérons l'ajout d'une certaine quantité de matière n d'ions H_3O^+ à la solution initiale, la variation de volume n'est pas considérée compte-tenu du point précédent.



Equation de réaction :



Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{4,8-0,0} = 10^{4,8}$

Tableau d'avancement :

	$\text{AcO}^- (\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	$\text{AcOH} (\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$
E. I	n_0	n	n_0	Excès
E. Q	$n_0 - \xi$	$n - \xi$	$n_0 + \xi$	Excès

Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{AcOH}]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[\text{AcO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{(n_0 + \xi_{\text{éq}}) \times V \times C^\circ}{(n_0 - \xi_{\text{éq}}) \times (n - \xi_{\text{éq}})}$$

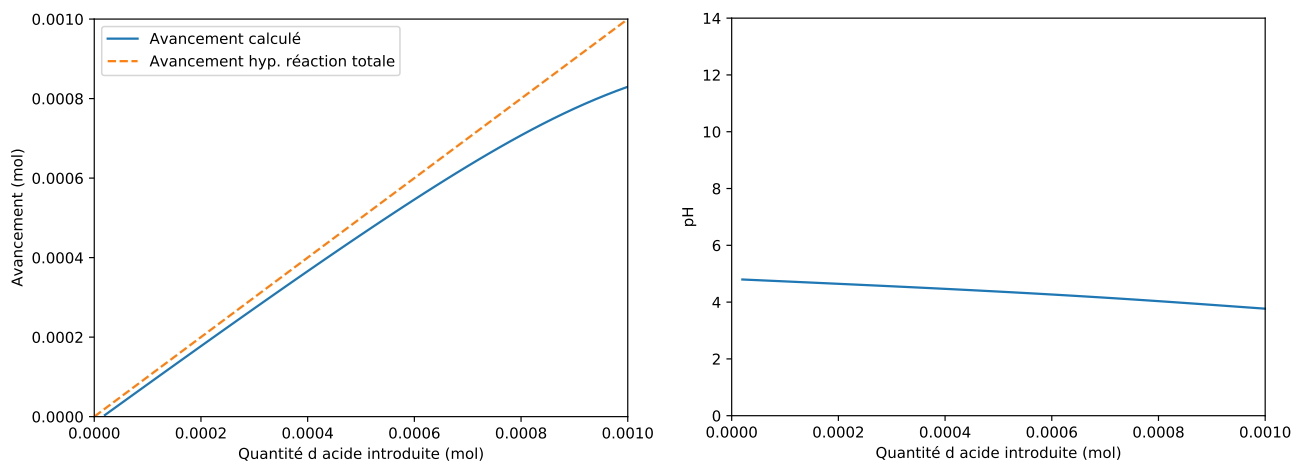
Résolution manuelle laborieuse \Rightarrow Utilisation d'un script Python ou hypothèse d'une réaction totale compte-tenu de la valeur de la constante d'équilibre.

Avec l'hypothèse de la réaction totale, $\xi_{\text{éq}} = n$ (l'acide introduit est en défaut sinon on sort du cadre de l'étude avec coexistence d'un acide faible et de sa base conjuguée) et :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 + \xi_{\text{éq}}}{V}} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{n_0 - n}{n_0 + n} \right)$$

En prenant $n = 0,10n_0$ (ajout modéré d'acide) on obtient $\text{pH} = \text{p}K_a - 0,09$, le pH est quasiment inchangé.

Les résultats avec une résolution à l'aide d'un script Python sont représentés ci-dessous, pour $n_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol. Le point d'abscisse $n = 1,0 \times 10^{-3}$ mol correspond donc à la situation extrême où tout l'ion acétate CH_3CO_2^- a été protoné par l'acide introduit.



Le pH de la solution est peu modifié par un ajout modéré d'acide.

Application 15 Effectuer un raisonnement analogue pour prévoir l'effet de l'ajout d'une certaine quantité d'ions HO^- à la solution initiale.

♥ A retenir

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu par dilution, ajout modéré d'acide ou de base. Un mélange équimolaire d'acide faible et de sa base faible conjuguée constitue une bonne solution tampon, de $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Corrections

Application 1 Tous sauf MnO_4^- qui ne contient pas d'atome d'hydrogène.

Application 2 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$; $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.
 H_3PO_4 est donc un triacide.

Application 3

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times C^\circ}$$

Application 4

$$K_a = 10^{-4,8} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Application 5 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ est un acide faible ($\text{p}K_a > 0$) et $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$ est une base faible ($\text{p}K_a < 14$).

Application 6 L'acide le plus est $\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ car son $\text{p}K_a$ est plus faible.

Application 7 L'atome de fluor exerce un effet inductif attracteur qui stabilise la charge négative portée par l'ion fluoroacétate.

Application 8 D'après l'expression de la constante d'acidité :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} = K_a \times \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}$$

donc :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) && \text{(définition)} \\ &= -\log\left(K_a \times \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}\right) && \text{(relation précédente)} \\ &= -\log(K_a) - \log\left(\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}\right) && \text{(\log(ab) = \log(a) + \log(b))} \\ &= \text{p}K_a - \log\left(\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}\right) && \text{(définition du p}K_a\text{)} \\ &= \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) && \text{(\log\left(\frac{1}{a}\right) = -\log(a))} \end{aligned}$$

Application 9

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} > [\text{A}^-]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} < 1 \Leftrightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) < 0 \Leftrightarrow \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) < \text{p}K_a$$

donc $\text{pH} < \text{p}K_a$.

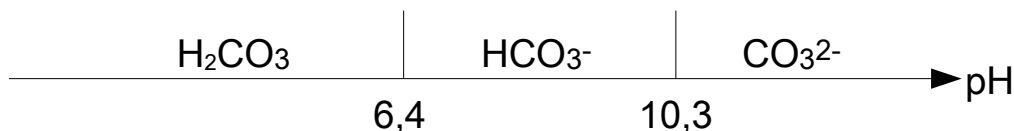
Application 10 $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}/\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}) = 1,8$; $\text{p}K_a(\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 7,2$

Application 11

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} > 100[\text{A}^-]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} < \frac{1}{100} \Leftrightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) < -2 \Leftrightarrow \text{p}K_{\text{a}} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) < \text{p}K_{\text{a}} - 2$$

donc $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}} - 2$.

Application 12 Même raisonnement que précédemment en ajoutant le diagramme de prédominance de l'acide carbonique :



- Acide acétique + Ion ammonium : Domaine de pH commun, pas nécessairement de réaction (et ce sont deux acides),
- Ion acétate + Ion ammonium : Domaine de pH commun, pas nécessairement de réaction,
- Acide carbonique + Ammoniac : Pas de domaine de pH commun, réaction nécessaire,
- Acide éthanoïque + Ion carbonate : Pas de domaine de pH commun, réaction nécessaire,
- Ion acétate + Ion hydrogencarbonate : Domaine de pH commun, pas nécessairement de réaction.

Application 13 Correction au tableau.

Application 14

- Acide carbonique + Ammoniac : $K^{\circ} = 10^{9,2-6,4} = 10^{2,8}$
- Acide éthanoïque + Ion carbonate : $K^{\circ} = 10^{10,3-4,8} = 10^{5,5}$

Remarque : Pour "Ion acétate + Ion ammonium", les raisonnements précédents ont conduit à conclure qu'il ne se déroule pas de réaction. Si nous écrivons tout de même une équation, on obtient : $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})}$ En utilisant la démarche précédente on peut calculer $K^{\circ} = 10^{4,8-9,2} = 10^{-4,4}$, valeur très faible, ce qui montre que la réaction ne se produit pas de manière significative.

Application 15 Equation de réaction : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Constante d'équilibre : $K^{\circ} = 10^{14,0-4,8} = 10^{9,2}$

Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
E. I	n_0	n		n_0	Excès
E. Q	$n_0 - \xi$	$n - \xi$		$n_0 + \xi$	Excès

Composition à l'équilibre avec hypothèse de la réaction totale : $\xi_{\text{éq}} = n$ (la base introduite est en défaut sinon on sort du cadre de l'étude avec coexistence d'un acide faible et de sa base conjuguée) et :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log\left(\frac{\frac{n_0 + \xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V}}\right) = \text{p}K_{\text{a}} + \log\left(\frac{n_0 + n}{n_0 - n}\right)$$

En prenant $n = 0,10n_0$ (ajout modéré de base) on obtient $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + 0,09$, le pH est quasiment inchangé.