

Introduction

Nous allons voir dans ce chapitre la première application des constantes de réaction au cas très important des réactions acido-basiques. Nous les décrirons comme un *échange* de proton H^+ entre les membres de deux couples donneur (l'acide) et accepteur (la base) de protons.

On introduira les constantes d'acidité K_a permettant, entre autres :

- de classer les acides /bases en fonction de leur « force » respective,
- de prévoir qualitativement le sens des réactions quand on met en présence différentes espèces acides et basiques.

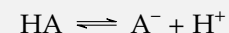
On développera également la notion de *zone de prédominance* permettant de connaître rapidement la forme prédominante (acide ou basique) du couple en fonction du pH. Dans les chapitres suivants, on utilisera le même formalisme donneur/accepteur pour retrouver les mêmes interprétations en termes de zones de prédominance.

I Notion de couple acide-base

I.1 Acides et bases de Brønsted

Définition : Acides et bases

- Un *acide de Brønsted*ⁱ, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H^+ (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- Une *base de Brønsted*, notée A^- , est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H^+ (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).
- L'espèce A^- est la *base conjuguée* de l'acide HA. Ils forment le *couple acide-base* noté HA / A^- , lié par l'équation bilan formelle



- Un *polyacide* (resp. *polybase*) peut céder ou provoquer la libération (resp. capter ou provoquer la captation) de plusieurs protons H^+ .
- Un *amphotère* ou *ampholyte* est une espèce possédant à la fois les caractères acide et basique.

Exemple

nom	couple acide/base	échange	
acide méthanoïque (formique) / ion méthanoate acide nitreux/ion nitrite	$HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$ $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$	son proton	
sulfure d'hydrogène/ion hydrosulfure ion hydrosulfure/ion sulfure	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$	son proton	H_2S diacide, HS^- amphotère
dioxyde carbone/ion bi (hydrogène) carbonate ion bicarbonate/ion carbonate	$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	proton du solvant son proton	$CO_2(aq)$ diacide, HCO_3^- amphotère

Remarques :

- La solvatation du proton H^+ est particulière : il est lié en phase aqueuse à une seule molécule du solvant H_2O , et par une liaison relativement forte. Ceci est différent de la solvatation usuelle dans laquelle une entité du soluté est faiblement liée à un nombre plus important de molécules du solvant. Pour cette raison, on notera désormais H_3O^+ la forme solvatée du proton, nommé *ion hydronium*.

i. J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

- La notation HA/A^- est formelle : les réactions définissant l'acidité de certains couples font intervenir d'autres espèces, en particulier des espèces du solvant.
- Quand la réaction définissant l'acidité fait intervenir le solvant, l'acidité ne peut se manifester *que* dans ce solvant particulier. On parle donc d'acide (ou de base) *dans* H_2O .

Dans toutes les réactions étudiées, la réaction d'acidité *a toujours fait intervenir le solvant* :

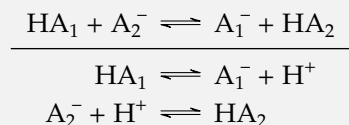
- soit simplement parce qu'il capte le proton H^+ pour former l'ion hydronium (on remarque qu'il manifeste alors un caractère basique),
- soit parce qu'il est nécessaire à la manifestation de l'acidité (cas de $CO_2(aq)$).

On constate qu'en milieu aqueux, la manifestation du caractère acide d'une espèce (libération de H^+) s'accompagne toujours de la manifestation du caractère basique d'une autre espèce (captation de H^+). On a alors affaire à une *réaction acido-basique* entre deux couples, au cours de laquelle le proton cédé par l'acide d'un couple est capté par la base d'un autre couple.

I.2 Réaction acido-basique

Définition : Réaction acido-basique

L'acide HA_1 du couple (HA_1/A_1^-) et la base A_2^- du couple (HA_2/A_2^-) peuvent *échanger* un proton au cours de la *réaction acido-basique* :



Le formalisme d'échange mis en place ici sera repris pour l'essentiel des réactions en solution aqueuse étudiées ultérieurement.

I.3 Propriétés acido-basiques du solvant H_2O

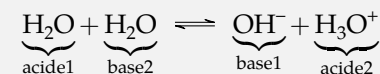
On a déjà vu que le solvant H_2O possède un caractère basique. Il est en fait amphotère.

I.3.a Couples de l'eau

L'eau H_2O est un composé amphotère. Ses couples acide-base sont :

- H_3O^+/H_2O : $\underbrace{H_3O^+}_{\text{acide}} \rightleftharpoons \underbrace{H_2O}_{\text{base}} + H^+$,
- et H_2O/OH^- : $\underbrace{H_2O}_{\text{acide}} \rightleftharpoons \underbrace{OH^-}_{\text{base}} + H^+$

On nomme *autoprotolyse de l'eau* la réaction acide-base entre ces deux couples :



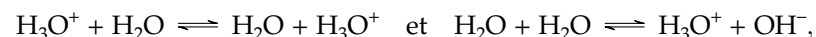
Sa constante de réaction, notée K_e vaut, à $25^\circ C$ et sous $P = 1,0 \text{ bar}$ $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$. On définit également $pK_e = -\log K_e = 14(13,993)$.

À l'équilibre chimique en solution diluée les concentrations sont reliées par :

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{c^{\circ 2}} = K_e = 1 \cdot 10^{-14} \text{ pour } 25^\circ C \text{ et } 1 \text{ bar.}$$

Remarques :

- On a utilisé les équations formelles faisant intervenir H^+ . La véritable équation bilan doit montrer la captation de H^+ par le solvant (toujours lui). On a donc les équations :



dont la première est plus délicate à interpréter...

- Les couples de l'eau font intervenir les ions hydronium (H_3O^+) et hydroxyde (OH^-) dont le produit des concentrations en solution diluée est constant à l'équilibre thermodynamique : $[H_3O^+][OH^-]/c^{\circ 2} = 1 \cdot 10^{-14}$.
- La constante K_e varie légèrement avec la température : à $100^\circ C$, $K_e = 55 \cdot 10^{-14} \rightarrow pK_e = 12,26$.

I.3.b Exercice : établissement de l'équilibre

Il faut bien réfléchir à ce qu'implique l'égalité $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/c^\circ = 1 \cdot 10^{-14}$ et à la manière dont cet équilibre s'établit.

À un instant t_0 l'équilibre est réalisé avec des concentrations en ions hydronium et hydroxyde telles que $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{OH}^-]_0$. On rajoute dans le système des ions H_3O^+ . Immédiatement après l'ajout, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0$.

1. Quelles étaient les concentrations initiales $[\text{OH}^-]_0$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$?
2. Le système est-il à l'équilibre chimique immédiatement après l'ajout des ions H_3O^+ ?
3. Établir le tableau d'avancement et déterminer la composition du système à l'équilibre chimique. On cherchera à formuler des hypothèses sur les valeurs d'avancement pour simplifier les calculs. Commenter

I.3.c Potentiel hydrogène

Comme constaté sur l'exemple précédent, les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- peuvent varier d'un grand nombre d'ordres de grandeur. Une échelle linéaire en concentrations est donc peu adaptée pour dire qu'une solution est beaucoup ou peu concentrée : on emploiera plutôt une échelle *logarithmique*.

Définition : pH

On définit le *potentiel hydrogène*,

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \underset{\text{diluée}}{\simeq} -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}.$$

Propriétés

- On utilisera souvent la grandeur $[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ = h = a(\text{H}_3\text{O}^+)$, sans dimension, pour alléger les expressions.
- Les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ doivent rester inférieures à environ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour que le pH soit mesurable expérimentalement. Pour cette raison, les pH utilisés seront toujours bornés entre $\text{pH} = 0$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $\text{pH} = 14$ ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Cette échelle logarithmique a été introduite dès 1909 par le chimiste danois S. Sørensenⁱⁱ.

On représente sur la figure 1 l'échelle logarithmique des pH et l'échelle linéaire en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ correspondante.

Comme vu dans l'exercice précédent, quand les concentrations en ions hydronium et hydroxyde sont égales à l'équilibre, leur valeur commune est $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur marque donc la frontière entre une solution riche en H_3O^+ et une solution riche en OH^- .

ii. S. Sørensen, chimiste danois (1868–1939).

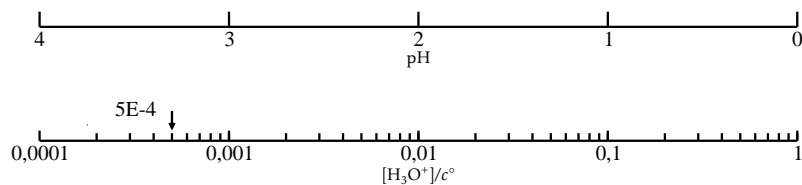


FIG. 1 : Échelle logarithmique

Définition : acidité, basicité

Une solution aqueuse est dite

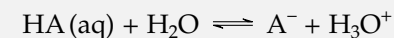
acide si $\text{pH} < 7 \rightarrow h \gg 1 \cdot 10^{-7}$

basique si $\text{pH} > 7 \rightarrow h \ll 1 \cdot 10^{-7}$

neutre si $\text{pH} = 7 \rightarrow h = 1 \cdot 10^{-7}$.

Définition : K_a , $\text{p}K_a$

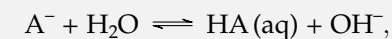
On nomme *constante d'acidité dans l'eau*, notée K_a , du couple acide-base HA/A^- la constante de la réaction :



et on définit $\text{p}K_a = -\log K_a$.

En particulier $K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$ et $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ et $K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = K_e$ et $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = \text{p}K_e$.

On définit également sa *constante de basicité dans l'eau*, notée K_b , constante de la réaction :



et $\text{p}K_b = -\log K_b$.

Ces constantes vérifient : $K_a K_b = K_e$
 $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$

II Constantes d'acidité

Comme pour les couples de l'eau, on définit la constante d'acidité de tout couple acide/base en solution aqueuse.

II.1 Réaction avec H_2O

Démonstration

Remarques : À 25°C et sous $P = 1\text{ bar}$, $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14,0$.

À l'équilibre chimique en solution diluée les concentrations sont reliées par :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}(\text{aq})]c^\circ} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}(\text{aq})]}h \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}(\text{aq})]}{[\text{A}^-]c^\circ}$$

Ces formules sont à connaître absolument **par cœur**

II.2 Diagrammes de prédominance

Cette formule permet de déterminer, simplement en connaissant le pH à l'équilibre d'une solution le rapport des concentrations en acide et base d'un même couple, et donc de savoir lequel prédomine, sans faire le tableau d'avancementⁱⁱⁱ

La forme prédominante à l'équilibre du couple HA/A⁻ est

HA pour $\text{pH} \leq \text{p}K_a$,

A⁻ pour $\text{pH} \geq \text{p}K_a$.

Schéma de diagramme de prédominances

Remarques :

- De manière quantitative $[\text{HA}] \geq 100[\text{A}^-]$ pour $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 2$ par exemple.
- Dans le cas des polyacides, ce diagramme n'assurera pas nécessairement qu'une espèce est absolument majoritaire, simplement qu'elle est majoritaire. Par exemple dans le cas d'un diacide HA⁻ ne pourra jamais être majoritaire absolu si l'écart

iii. Bien sûr, le bilan de matière est nécessaire si l'on veut déterminer les concentrations précises et pas seulement leur rapport.

entre les $\text{p}K_a$ est trop faible : pour $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} = 0,5$, la proportion $\%(\text{HA}^-)$ n'atteint que 47% même pour $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$.

Schéma de zones polyacide

II.3 Exercice : Diagramme de distribution

On peut obtenir à l'aide d'un diagramme de *distribution*, une information quantitative sur le quotient des différentes espèces.

On prépare une solution aqueuse du monoacide HA à la concentration c (ceci signifie qu'on introduit c moles par litre de HA, certainement pas qu'on aura $[\text{HA}] = c$ à l'équilibre du fait, justement, de sa réaction avec l'eau). On suppose que HA ne réagit qu'avec l'eau.

1. Établir deux relations liant les concentrations $[\text{HA}]$ et $[\text{A}^-]$, faisant intervenir c , l'activité des ions hydronium h et le $\text{p}K_a$ du couple (HA/A⁻).
2. En déduire les fractions $[\text{HA}]/c$ de la forme acide et $[\text{A}^-]/c$ de la forme basique en fonction de h et K_a , puis de pH et $\text{p}K_a$.
3. Simplifier ces dernières expressions pour pH loin de $\text{pH} = \text{p}K_a$ et vérifier l'allure des courbes $\%(X)$ en fonction du pH représentée sur la figure 2.

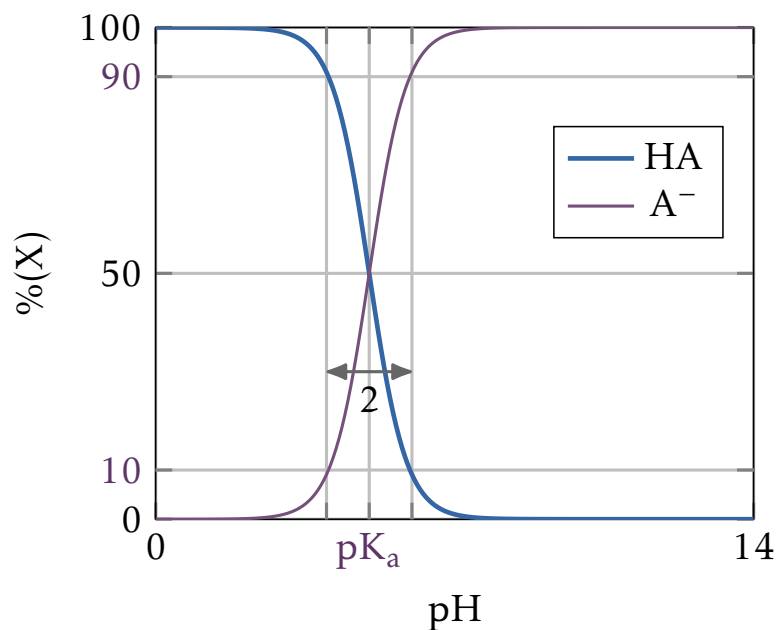
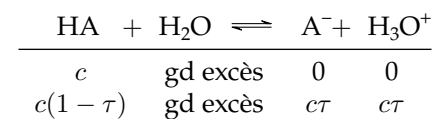


FIG. 2 : Diagramme de distribution

II.4 Force des acides et bases

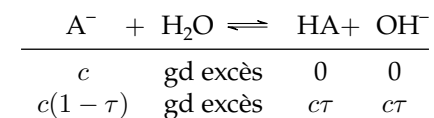
Les valeurs des pK_a permettent également de classer les acides en fonction de leur « force » : un acide sera d'autant plus fort qu'il libérera facilement son proton :

-



- équilibre $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^0} = K_a$, τ élevé $\leftrightarrow K_a$ élevé $\leftrightarrow pK_a$ faible.

- Base :



- équilibre $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^0} = K_e/K_a$, τ élevé $\leftrightarrow K_a$ faible $\leftrightarrow pK_a$ élevé.
- *Schéma de classement acides et bases faibles*

Si la réaction d'acidité (ou de basicité) est totale, l'acide ou la base est dit fort.

Définition : Acides et bases forts

Un acide HA (resp. base A^-) est dit *fort dans l'eau* si la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (resp. $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) est quantitative (sens direct). Sa base conjuguée (resp. son acide conjugué) est alors dite *infiniment faible*.

Si l'acide et la base conjugués du couples sont tous les deux présents en quantités mesurables, ils sont dits *faibles*.

acide faible/base faible : $0 \leq pK_a \leq 14$

acide fort : $pK_a \leq 0$

base forte : $pK_a \geq 14$

Par abus de langage on dira parfois qu'un « couple » dont le pK_a est inférieur à 7 est un acide car c'est alors l'acide du couple qui manifeste le caractère acidobasique le plus marqué. Pour $pK_a \geq 7$, on dira de même que le couple est une base.

Remarques : Pour un acide ou une base forte, l'un des membres du couple n'est jamais présent en solution en quantité mesurable, le pK_a n'est donc pas mesurable dans l'eau. On dit qu'il a « nivellement par le solvant » car on ne peut pas comparer par exemple ces acides forts dans l'eau.

Pour déterminer leur pK_a , on réalise la mesure dans un autre solvant que l'eau puis on l'extrapole à l'eau.

Des exemples d'acides et de bases usuels sont donnés en annexe dans la table 1.

II.5 Réaction entre deux couples

Les pK_a sont également utilisés pour prévoir si l'avancement d'une réaction acide/base sera ou non important. On l'illustre ici qualitativement puis quantitativement sur des couples formels, dans le cas où les concentrations des deux réactifs sont du même ordre.

L'acide HA_1 du couple (HA_1/A_1^-) et la base A_2^- du couple (HA_2/A_2^-) ne peuvent pas coexister en solution si leurs domaines de prédominance sont disjoints.

Si chacun des produits A_1^- et HA_2 est présent à l'équilibre, le pH sera dans l'intersection de leurs domaines de prédominance.

De manière plus quantitative :

La constante de la réaction $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$ vaut $K = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}}$. Pour des réactifs introduits en proportions stœchiométriques, elle sera totale à plus de 99% (resp. nulle à moins de 1%) pour $pK_{a_2} - pK_{a_1} \geq 4$ (resp. $pK_{a_2} - pK_{a_1} \leq -4$).

Remarques :

- Les résultats quantitatifs (le 99% ici) pourront être légèrement différents si la stœchiométrie est différente. Les conclusions générales (réaction totale ou peu avancée) seront cependant valables.
- On peut retenir ce critère à l'aide de la règle du γ
Schéma de « règle du γ »

Illustration : Couples HClO/ClO^- et $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ On envisage différents mélanges entre ces espèces. On précisera dans chaque cas le domaine dans lequel se trouve le pH à l'équilibre.

1. On mélange de l'acide hypochloreux et des ions nitreux aux concentrations respectives $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
2. On mélange désormais des ions hypochlorites et de l'acide nitreux à la même concentration $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
3. On mélange enfin des ions hypochlorites et de l'acide nitreux aux concentrations respectives $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi qu'une estimation du pH.

Schéma de Prévission de réaction entre couples

III Méthodes de calcul

III.1 Méthode de la réaction prépondérante : exemples de solutions acides

III.1.a Principe

La composition de tout mélange chimique réactionnel est complètement déterminée par la vérification simultanée des équilibres chimiques de toutes les réactions susceptibles de s'y produire (ou la consommation d'un réactif en défaut pour une réaction totale). Il suffit donc de dresser le tableau d'avancement de chaque réaction et de résoudre le système couplé d'équations décrivant les équilibres. Cette méthode est très fastidieuse et peut conduire à des systèmes très difficiles à résoudre analytiquement sans approximations.

La méthode utilisée consiste à hiérarchiser les réactions susceptibles de se produire dans le milieu pour distinguer :

- les réactions *quantitatives*, dont l'avancement sera supérieur à 50%,
- les réactions dites *prépondérantes* dont l'avancement n'est pas négligeable mais reste inférieur à 50%.

Ces réactions sont classées a priori (donc avant de calculer l'avancement) en fonction de leur constante de réaction, celle de constante la plus grande est dite *réaction prépondérante principale*.

On commence par :

- calculer les concentrations de toutes les espèces introduites dans le mélange *avant toute réaction*,
- déterminer la composition du *mélange équivalent* obtenu en consommant totalement tous les réactifs limitant par les réactions totales.

On itère ensuite l'algorithme suivant :

1. déterminer la *réaction prépondérante principale* correspondant aux réactifs restant,
2. calculer son avancement au moyen d'un tableau d'avancement,
3. en déduire la composition du nouveau mélange équivalent,
4. recommencer avec la nouvelle *réaction prépondérante principale*.

Il reste à terminer l'algorithme :

- Dans la plupart des cas, une seule étape suffira : celle entre l'acide et la base les plus forts pour une réaction acido-basique
- Sinon, « si tout se passe bien » l'avancement à l'étape $p + 1$ est suffisamment faible pour ne pas perturber l'équilibre de la réaction prépondérante de l'étape p
- Si « tout ne se passe pas bien » il faut écrire la conservation de la matière, de la charge, et les différents quotients de réaction à l'équilibre...
- On détermine enfin les concentrations des autres espèces correspondant aux réactions quasiment nulles : leur prise en compte ne perturbe pas les équilibres précédemment caractérisés

La composition finale du mélange est ensuite estimée en déterminant l'avancement de la réaction prépondérante dite *principale* dont l'avancement sera le plus grand. Dans l'extrême majorité des cas, ce sera celle dont la constante de réaction est la plus élevée, *ie* celle entre la meilleure base et le meilleur acide pour des équilibres acido-basiques.

Une fois déterminée par cette méthode la composition du système, on doit vérifier que tous les équilibres chimiques sont vérifiés.

Remarques : On aura souvent intérêt à considérer un état initial dans lequel l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau n'est pas réalisé, *ie* une solution contenant uniquement H_2O mais ni H_3O^+ ni OH^- . En effet cet équilibre n'influera que très peu sur la composition finale du mélange si on a introduit des acides ou des bases à des concentrations non négligeables. Il ne sera pas nécessaire de le prendre en compte si le pH obtenu en le négligeant est suffisamment différent de 7 (≥ 8 ou ≤ 6 par exemple).

III.1.b Solution de monoacide fort

On introduit un acide fort HA à la concentration initiale c en solution aqueuse.

1. Établir la liste des acides et bases présents initialement. Les classer par force et en déduire la réaction quantitative.
2. Quelle est la composition du mélange équivalent obtenu après réalisation des réactions totales ? En déduire l'expression correspondante du pH en fonction de c et c° .
3. Calculer, pour $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le pH et les concentrations en HA et A^- , H_3O^+ et OH^- . L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est-il réalisé ?
4. Déterminer, en considérant cet équilibre les véritables concentrations de H_3O^+ et OH^- quand tous les équilibres sont réalisés. Calculer leur valeurs. On considérera que $c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
5. Justifier que pour $c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la réaction totale entre HA et H_2O est suffisante pour déterminer la composition du système. Que peut-on dire si $c \simeq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Effectuer la démonstration pour la solution de base forte

III.1.c pH d'une solution de monoacide faible

On introduit un acide faible HA, de base conjuguée A^- et de constante d'acidité $K_a \gg 1 \cdot 10^{-7}$ en solution aqueuse à la concentration initiale $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7}$.

1. Classer les acides et les bases présents en solution par force. Calculer les constantes des réactions acide-base envisageables. Déterminer la réaction prépondérante.
2. Établir le bilan d'avancement de la réaction prépondérante et l'équation déterminant le taux d'avancement τ_{eq} à l'équilibre.
3. On suppose qu'on peut négliger l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
 - (a) Déduire de 2 une approximation de τ_{eq} , puis du pH pour $c_A \gg K_a c^\circ$ et $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À quelles valeurs du pH ce domaine de validité correspond-il ?
 - (b) Déduire de même de 2 une approximation de τ_{eq} , puis du pH pour $c_A \ll K_a c^\circ$. À quelles valeurs du pH ce domaine de validité correspond-il ? Quelle expression reconnaît-on ?
 - (c) Déterminer, dans chacun des cas précédents, la composition du système.
4. Justifier que si $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il est légitime de négliger l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Justifier que pour $K_a \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on aura bien $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
5. Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque ($pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,75$) de concentration $c_A = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis d'une solution de l'acide $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$ ($pK_a(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}_2^+/\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}) = 1,0$) à la même concentration.

Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration c est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour: } c \gg \sqrt{K_a c^\circ} \quad \text{ie pour: } \text{pH} \leq 6.$$

De même le pH d'une monobase forte de concentration c est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour: } c \gg \sqrt{K_b c^\circ} \quad \text{ie pour: } \text{pH} \geq 8.$$

Schéma de Zones de validité des formules approchées

Le pH d'une solution de monoacide faible, de constante d'acidité $K_a \gg \sqrt{K_e}$, et de concentration $c_A \gg \sqrt{K_e c^\circ}$ est donné avec une bonne approximation par :

- $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^\circ})$ pour $c_A \gg K_a c^\circ$, ie pour $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$.
- $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^\circ}$ pour $c_A \ll K_a c^\circ$, ie pour $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$: un acide faible dilué se dissocie presque totalement, comme le ferait un acide fort.

Si la solution obtenue par ces formules est suffisamment acide ($h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), il est légitime de négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la valeur du pH.

Schéma de Zones de validité des formules approchées

Remarques :

- le terme « concentration » désigne ici la concentration totale en espèce A initialement, qu'on retrouve sous les formes HA et A^- : $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_A$,
- si les formules précédentes donnent un pH proche de 7, on devrait comme précédemment considérer également l'autoprotolyse de l'eau. Le calcul présente cependant peu d'intérêt puisque la solution est alors pratiquement neutre.

III.2 Hypothèses sur le domaine de pH

III.2.a Principe

Pour simplifier les calculs, on fera très souvent des hypothèses sur le domaine de pH, dont il faudra vérifier la cohérence à l'issue du calcul. On raisonnera de la manière suivante dans le cas d'un acide faible de concentration totale c_a , s'il est vraisemblable que la solution soit acide.

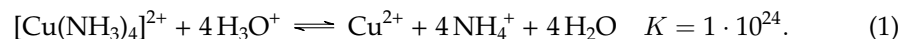
Supposons $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$. Alors on peut supposer $[\text{HA}] \simeq c_a$. On détermine sous cette hypothèse la valeur du pH, dont on vérifie qu'il est bien inférieur à $\text{p}K_a - 1$. On peut alors calculer $[\text{A}^-] \simeq \frac{c_a K_a}{h}$.

Si la valeur du pH obtenue n'est pas inférieure à $\text{p}K_a - 1$, on doit abandonner l'hypothèse et éventuellement considérer l'hypothèse contraire : $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$.

Remarques : On peut également, si cela conduit à des calculs plus directs, formuler l'hypothèse comme « Supposons $[\text{A}^-] \ll c_a$ ». On a donc toujours $[\text{HA}] \simeq c_a$ et calcule sous cette hypothèse $[\text{A}^-]$, dont on vérifie qu'il est bien négligeable devant c_a . On en déduit alors $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{c_a}$.

III.2.b Exemple : dissociation d'un complexe

On considère la dissociation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en milieu très acide, décrite dans ces conditions par la réaction :



On donne $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. On considère qu'initialement la solution est à $\text{pH} = 8$ et contient une concentration $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et des quantités négligeables de NH_3 , NH_4^+ et Cu^{2+} .

On introduit des ions H_3O^+ à la concentration $c_a = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fait l'hypothèse qu'à l'équilibre $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ et $\text{pH} \leq 6$.

1. Justifier qu'il est légitime de négliger $[\text{NH}_3]$ devant $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. En déduire l'avancement à l'équilibre de la réaction de dissociation (1).
2. En déduire la valeur du pH, les concentrations en Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, NH_4^+ et NH_3 et vérifier la validité de l'hypothèse.
3. Vérifier qu'initialement (*ie* pour $\text{pH} = 8$), il est légitime de négliger les concentrations de NH_3 , NH_4^+ et Cu^{2+} .

Indispensable

- Réactions définissant le K_a .
- pK_a et couples de l'eau.
- Classement acides/bases \rightarrow prévision des réactions.
- Zones de prédominance, $\text{pH} = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$.
- Connaître et savoir établir le pH d'une solution d'acide fort ou faible.

nom usuel		pK_a
NH ₃ : ammoniacque	NH ₃ /NH ₂ ⁻	33
C ₂ H ₅ O ⁻ : ion éthanolate	C ₂ H ₅ COH/C ₂ H ₅ O ⁻ H ₂ O/OH ⁻	15,9 14,0
CH ₃ NH ₂ : méthylamine	CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	10,7
NH ₄ ⁺ : ion ammonium	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,20
ClO ⁻ : ion hypochlorite	HClO/ClO ⁻	7,30
CH ₃ CO ₂ H: acide éthanoïque	CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	4,75
C ₆ H ₅ CO ₂ H: acide benzoïque	C ₆ H ₅ CO ₂ H/C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	4,20
HCO ₂ H: acide formique	HCO ₂ H/HCO ₂ ⁻	3,75
HNO ₂ : acide nitreux	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	3,30
CH ₂ ClCO ₂ H: acide chloroacétique	CH ₂ ClCO ₂ H/CH ₂ ClCO ₂ ⁻	2,80
	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1,9
	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	0,0
HNO ₃ : acide nitrique	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	-1,8
H ₂ SO ₄ : acide sulfurique	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	-3
HCl: acide chlorhydrique	HCl/Cl ⁻	-6,3

TABLEAU 1 : Échelle de pK_a à $\theta = 25^\circ \text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$. Toutes les espèces sont en phase aqueuse (sauf les acides et bases forts qui n'existent pas en phase aqueuse)

Nom usuel	Couleur de HA	Zone sensible	Couleur de A ⁻
Vert de malachite (1 ^{er} virage)	jaune	0,10-2,00	vert
Bleu de thymol (1 ^{er} virage)	rouge	1,20-2,80	jaune
Jaune d'alizarine R (1 ^{er} virage)	rouge	1,90-3,30	jaune
R (1 ^{er} virage)	rouge	1,90-3,30	jaune
Bleu de bromophénol	jaune	3,00-4,60	bleu
Hélianthine	rouge	3,10-4,40	jaune
Rouge d'alizarine S (1 ^{er} virage)	jaune	3,70-5,20	violet
Vert de bromocrésol	jaune	3,80-5,40	bleu
Rouge de méthyle	rouge	4,20-6,20	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,00-7,60	bleu
Rouge de phénol	jaune	6,80-8,40	rouge
Rouge de crésol	jaune	7,20-8,80	rouge
Bleu de thymol (2 ^e virage)	jaune	8,00-9,60	bleu
Phénolphtaléine	incoloré	8,30-10,00	violet
Thymolphthaléine	incoloré	9,10-10,50	bleu
Rouge d'alizarine R (2 ^e virage)	violet	10,00-12,00	jaune
Jaune d'alizarine R (2 ^e virage)	jaune	10,10-12,10	violet
Vert de malachite (2 ^e virage)	vert	11,50-13,20	incoloré
Carmin d'indigo	bleu	11,60-14,00	jaune

TABLEAU 2 : Indicateurs colorés usuels