

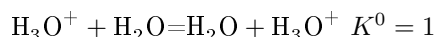
3 DÉTERMINATION D'ÉTAT FINAL

Nous allons maintenant utiliser la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer l'état final de différentes solutions aqueuses classiques.

3.1 Monoacides forts et monobases fortes

Considérons un **monoacide fort** (HCl par exemple) à la concentration initiale c_0 seul en solution. Cet acide est totalement dissocié dans l'eau, on a donc des ions oxonium H_3O^+ à la concentration c_0 , et des ions chlorure Cl^- à la concentration c_0 dans la solution.

L'acide le plus fort en présence est l'ion oxonium H_3O^+ , et la base la plus forte est l'eau H_2O . On a donc l'**équilibre de contrôle** (la constante d'équilibre de cette réaction est égale à 1) suivant :

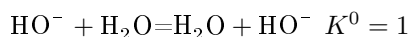


Cette équilibre de contrôle ne modifie pas les concentrations à l'équilibre. On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$. Et on peut calculer le pH de la solution à l'équilibre :

$$\text{pH} = -\log(c_0)$$

De la même manière, si on introduit une **base forte** à la concentration c_0 seule en solution, elle est totalement dissociée, et on obtient des ions hydroxydes HO^- à la concentration c_0 .

L'acide le plus fort dans la solution est H_2O et la base la plus forte est l'ion hydroxyde HO^- . On a donc l'**équilibre de contrôle** suivant :



Cette équilibre de contrôle ne modifie pas les concentrations à l'équilibre. On a donc $[\text{HO}^-] = c_0$. Et on peut calculer le pH de la solution à l'équilibre :

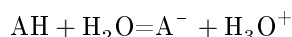
$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right)$$

On a finalement,

$$\text{pH} = 14 + \log(c_0)$$

3.2 Acides et bases faibles

Considérons un acide faible AH introduit à la concentration c_0 seul dans l'eau. L'acide le plus fort est AH, et la base la plus forte est l'eau H_2O . L'**équilibre de contrôle** est donc le suivant :



On écrit un tableau d'avancement pour cette réaction, et on définit le coefficient de dissociation, noté α , par :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0}$$

	AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
état initial	c_0		solvant		0		0
état final	$c_0(1 - \alpha)$		solvant		αc_0		αc_0

En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0$$

Si on considère que l'acide est très faiblement dissocié, le coefficient de dissociation est très petit ($\alpha \ll 1$). On peut simplifier l'expression précédente :

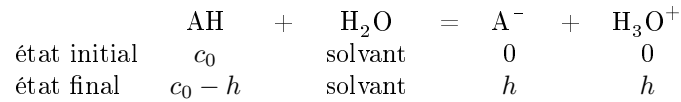
$$K_A = \alpha^2 c_0$$

, soit

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}$$

Ceci permet de mettre en évidence la **loi de dilution d'OSTWALD** : **plus un acide faible est dilué** (c_0 faible), **plus il est dissocié** (α grand). De la même manière, **plus une base faible est diluée, plus la proportion de forme acide est élevée**.

Pour trouver l'état final de la réaction, on réécrit le tableau d'avancement de la réaction en définissant l'avancement volumique $x = h = [\text{H}_3\text{O}^+]$:



En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{h^2}{c_0 - h}$$

Si on considère que l'acide est très faiblement dissocié, la concentration de la base conjuguée h est faible devant c_0 ($[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$). On peut simplifier l'expression précédente :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0}$$

On a donc,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K_A c_0}$$

On peut donc calculer le pH de la solution à l'équilibre :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log(c_0))$$

Remarques :

- Cette expression suppose que $\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1$. Si après calcul, ce n'est pas le cas, cela indique que l'hypothèse est fautive : l'acide est trop dissocié pour pouvoir considérer que $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$.
- Dans ce cas, il suffit de résoudre l'équation du second degré pour obtenir le résultat sans approximation :

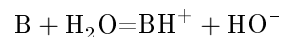
$$h^2 + K_A h - K_A c_0$$

On obtient alors,

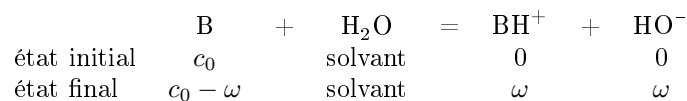
$$h = \frac{1}{2} \left(-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A c_0} \right)$$

- Une seule des deux racines du polynôme du second degré a un sens : l'autre racine est une valeur négative qui n'a pas de sens pour une concentration.

Le même raisonnement est appliqué pour une base faible B : la base la plus forte est la base B et l'acide le plus fort est l'eau H₂O. On a donc l'**équilibre de contrôle** suivant :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en définissant l'avancement volumique $x = \omega = [\text{HO}^-]$:



En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]} = \frac{\omega^2}{c_0 - \omega}$$

Si on fait l'hypothèse que la réaction est peu déplacée vers la droite ($\omega \ll c_0$), on obtient :

$$K_B = \frac{\omega^2}{c_0} \Rightarrow \omega = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_B c_0}$$

On peut donc calculer le pH de la solution à l'équilibre :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log(c_0))$$

Remarques :

- Cette expression suppose que $\text{pH} \geq \text{p}K_A + 1$. Si après calcul, ce n'est pas le cas, cela indique que l'hypothèse est fautive : la concentration de la forme acide n'est pas assez faible pour considérer que $[\text{BH}^+] < 10[\text{B}]$.
- Dans ce cas, il suffit de résoudre l'équation du second degré pour obtenir le résultat sans approximation :

$$\omega^2 + K_B \omega - K_B c_0$$

On obtient alors,

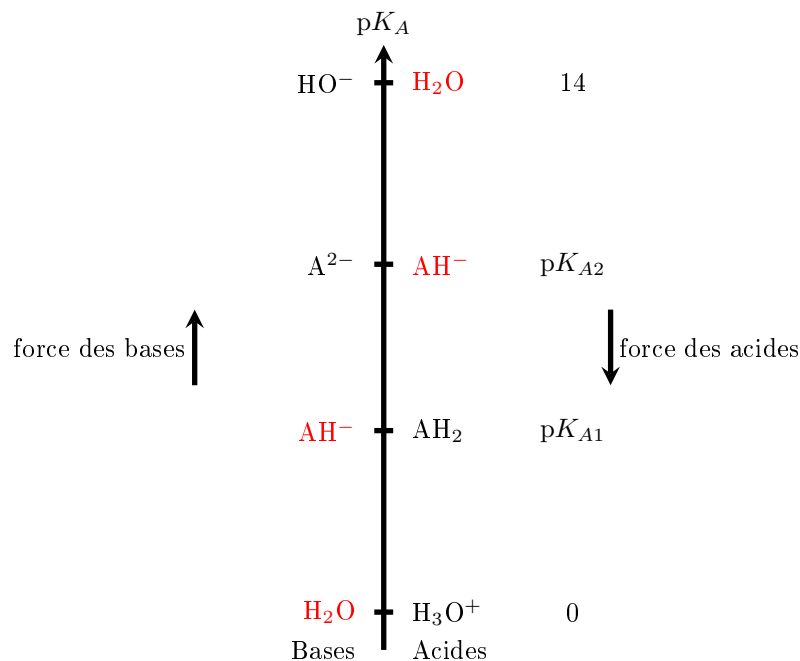
$$h = \frac{1}{2} \left(-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B c_0} \right)$$

- Une seule des deux racines du polynôme du second degré a un sens : l'autre racine est une valeur négative qui n'a pas de sens pour une concentration.

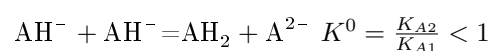
3.3 Espèce amphotère

Une **espèce amphotère** (ou un **ampholyte**) est une espèce capable de se comporter comme un acide et comme une base (HCO_3^- , H_2O ...). Considérons donc l'ampholyte AH^- introduit seul en solution à une concentration c_0 . L'ampholyte appartient aux couples AH_2/AH^- ($\text{p}K_{A1}$) et $\text{AH}^-/\text{A}^{2-}$ ($\text{p}K_{A2}$).

Traçons une **échelle d'acidité** :



Il n'y a aucune réaction prépondérante quantitative. L'acide le plus fort est AH^- et la base la plus forte est AH^- . L'**équilibre de contrôle** est donc le suivant :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en introduisant l'avancement volumique x :

	2AH^-	$=$	AH_2	$+$	A^{2-}
état initial	c_0		0		0
état final	$c_0 - 2x$		x		x

En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^0 = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{[AH_2][A^{2-}]}{[AH^-]^2} = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}$$

Dans le cas où $K^0 \ll 1$, il est raisonnable de considérer que $x \ll c_0$. On peut donc écrire :

$$K^0 = \frac{x^2}{c_0^2} \Rightarrow x = c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}}$$

On a donc, dans le cadre de cette approximation : $[AH_2] = [A^{2-}] = c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}}$ et $[AH^-] = c_0$.

Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+][AH^-]}{[AH_2]}$$

D'où

$$[H_3O^+] = \frac{K_{A1} c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}}}{c_0} = \sqrt{K_{A1} K_{A2}}$$

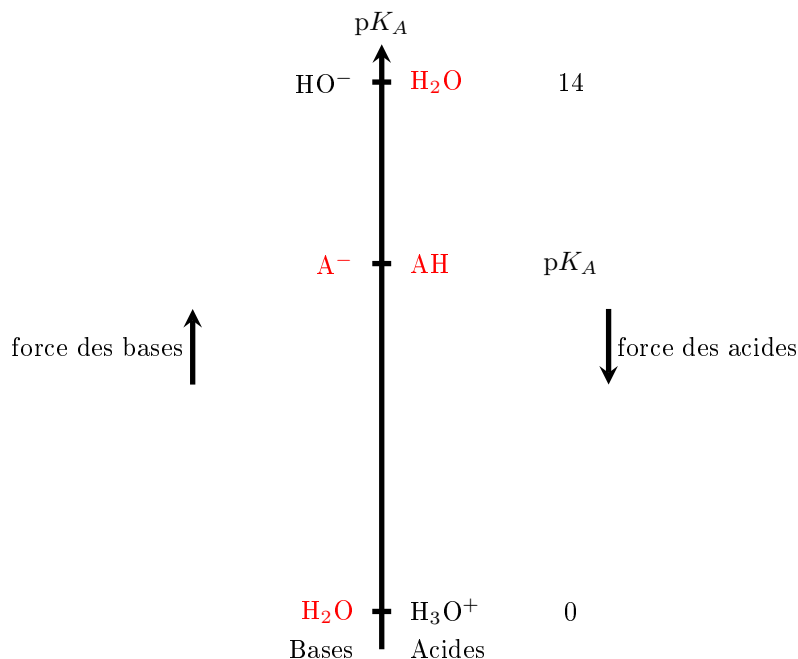
On trouve donc :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$$

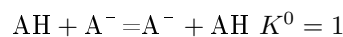
3.4 Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Considérons un mélange d'un acide faible AH (concentration initiale $c_{0,1}$) et de sa base conjuguée A^- (concentration initiale $c_{0,2}$).

Traçons une **échelle d'acidité** :



Il n'y a aucune réaction prépondérante quantitative. L'acide le plus fort est AH et la base la plus forte est A^- . L'**équilibre de contrôle** est donc le suivant :



Cet équilibre ne modifie pas les concentrations. Donc les concentrations de chaque espèce à l'équilibre sont les mêmes qu'à l'état initial.

Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_{A1} \frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}$$

On peut donc calculer le pH de la solution à l'équilibre :

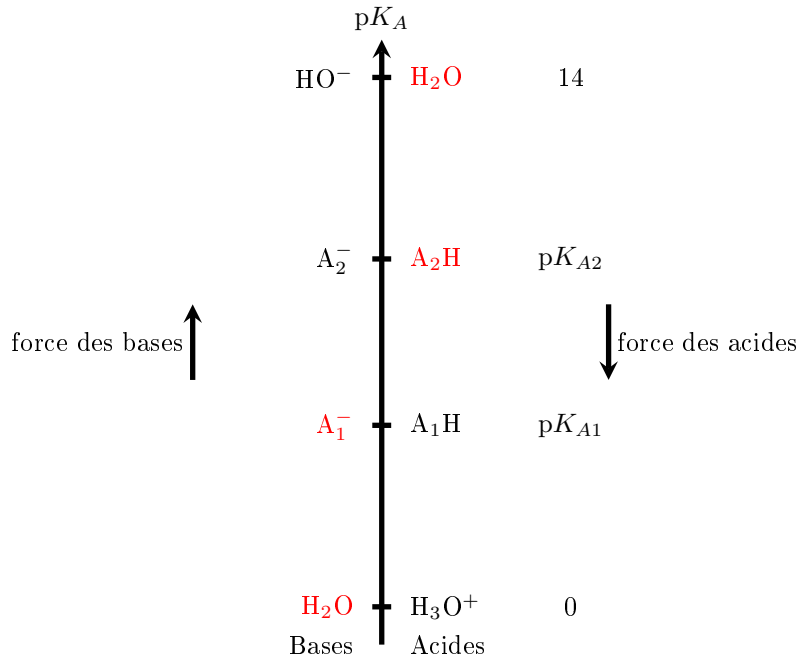
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{c_{0,2}}{c_{0,1}} \right)$$

3.5 Mélange d'un acide faible et d'un base non conjuguée

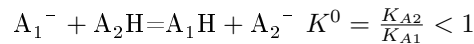
Pour ce type de mélange, on peut avoir deux cas :

- Si la **réaction prépondérante** envisagée est **quantitative** (le pK_A du couple engageant la base est plus grand que le pK_A du couple engageant l'acide), il faut en tenir compte et aboutir à la disparition du réactif limitant. On obtient une **solution équivalente**. On recherche à nouveau une réaction prépondérante, jusqu'à rencontrer un **équilibre de contrôle**.
- Si la réaction prépondérante envisagée est un **équilibre de contrôle**, un calcul du produit des constantes d'acidité est nécessaire.

Considérons le mélange d'un acide A_2H (concentration initiale $c_{0,2}$) et de la base A_1^- (concentration initiale $c_{0,1}$). Les couples engagés sont donc : A_1H/A_1^- (pK_{A1}) ; A_2H/A_2^- (pK_{A2}). Traçons une **échelle d'acidité** :



L'acide le plus fort est A_2H et la base la plus forte est A_1^- . L'**équilibre de contrôle** est donc :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique x :

	A_1^-	+	A_2H	=	A_1H	+	A_2^-
état initial	$c_{0,1}$		$c_{0,2}$		0		0
état final	$c_{0,1} - x$		$c_{0,2} - x$		x		x

En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^0 = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{x^2}{(c_{0,1} - x)(c_{0,2} - x)}$$

Dans le cas où $K^0 \ll 1$, il est raisonnable de considérer que $x \ll c_{0,1}$ et $x \ll c_{0,2}$. On peut donc écrire :

$$K^0 = \frac{x^2}{c_{0,1}c_{0,2}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}} c_{0,1}c_{0,2}}$$

On a donc, dans le cadre de cette approximation : $[A_1H] = [A_2^-] = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}} c_{0,1}c_{0,2}}$ et $[A_1^-] = c_{0,1}$; $[A_2H] = c_{0,2}$.

Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[A_1H]}$$

D'où

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{A1} \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}} c_{0,1} c_{0,2}}}{c_{0,1}} = \sqrt{K_{A1} K_{A2} \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}}}$$

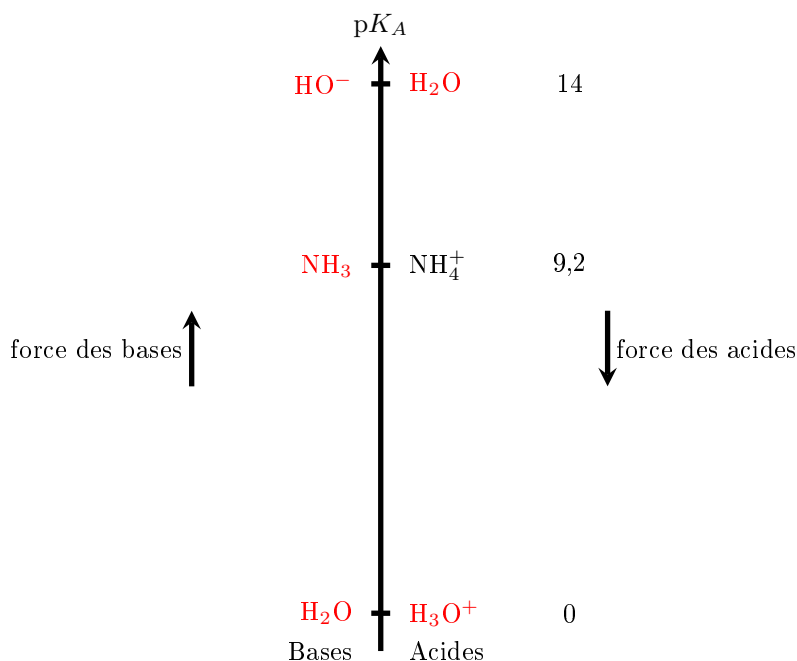
On trouve finalement :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{c_{0,2}}{c_{0,1}} \right)$$

3.6 Exemple d'un mélange quelconque

Considérons le mélange constitué d'ions oxonium H_3O^+ ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'ions hydroxyde HO^- ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ammoniac NH_3 ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Traçons une échelle d'acidité



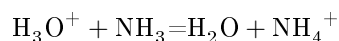
— La première réaction prépondérante à considérer est la suivante :



cette réaction est totale et conduit à la disparition des ions hydroxyde HO^- et à la moitié des ions oxonium H_3O^+ .

— Solution équivalente : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

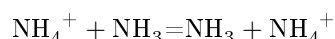
— La deuxième réaction prépondérante à considérer est la suivante :



cette réaction conduit à la disparition des ions oxonium H_3O^+ et à la moitié de l'ammoniac NH_3 .

— Solution équivalente : $[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

— La troisième réaction prépondérante à considérer est la suivante :



c'est un équilibre de contrôle qui ne modifie pas l'état de la solution.

— Solution finale à l'équilibre : $[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

— On est dans le cas d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée introduits dans les mêmes concentrations initiales. On trouve donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_A = 9,2$$