
Réactions acido-basiques

Table des matières

1	Généralités	2
1.1	Définitions	2
1.2	Constante d'équilibre $k^0(T)$	3
1.3	Prévision du sens d'évolution d'une réaction	3
2	Couple acide-base	3
2.1	Définitions	3
2.2	Produit ionique de l'eau	4
2.3	pH d'une solution	4
3	Constante d'acidité k_a d'un couple acide-base	5
4	Classement des acides et des bases	5
4.1	Acide fort-base forte	5
4.2	Acide faible-base faible	6
4.3	Constante d'équilibre d'une réaction acide-base	7
5	Domaines de prédominance	7
5.1	Critère de négligence	7
5.2	Domaine de prédominance et de majorité	8
5.3	Diagramme de distribution	8
6	Calcul de pH : Méthode de la réaction prépondérante R.P	9
6.1	Principe de la méthode	9
6.2	pH des acides forts ou des bases fortes	10
6.2.1	Monoacide fort	10
6.2.2	Monobase forte	12
6.3	pH des acides faibles et des bases faibles	12
6.3.1	monoacide faible	12
6.3.2	Monobase faible	14

1 Généralités

1.1 Définitions

► Activité d'un constituant X : $a(X)$

L'activité chimique d'un constituant X notée $a(X)$ est une grandeur intensive (ne dépend pas de la quantité de matière) sans dimension qui dépend de la nature et de l'état d'un constituant X .

- **Cas d'un solvant** : $a(H_2O) = 1$
- **Cas d'un soluté** :

$$a(X) = \frac{C(X)}{C_0}$$

$C(X)$: concentration de X avec $C(X) \leq 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$: hypothèse des solutions diluées .

$C_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ concentration de référence

- **Cas d'un solide ou d'un liquide** : $a = 1$
- **cas d'un mélange gazeux** :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0}$$

P_i : pression partielle de X_i dans le mélange gazeux

P^0 : pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

- **Exemples**
- **système homogène gazeux** : $2H_2O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$

$$a(H_2) = \frac{P(H_2)}{P^0}; a(O_2) = \frac{P(O_2)}{P^0}; a(H_2O) = \frac{P(H_2O)}{P^0}$$

- **Système homogène aqueux** : $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$a(H_2O) = 1; a(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COOH]}{C^0}; a(CH_3COO^-) = \frac{[CH_3COO^-]}{C^0}; a(H_3O^+) = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$$

- **Système hétérogène** : $NH_3(g) \rightleftharpoons NH_3(aq)$

$$a(NH_3(g)) = \frac{P(NH_3)}{P^0}; a(NH_3(aq)) = \frac{[NH_3]}{C^0}$$

► Quotient de réaction chimique Q

l'équation de réaction chimique s'écrit sous la forme

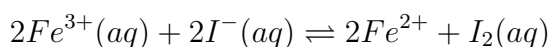
$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

$\nu_i = -1$ pour un réactif

$\nu_i = +1$ pour un produit

$$Q = \prod_i (a(A_i))^{\nu_i}$$

- **Exemple**



$$Q = \frac{(a(Fe^{2+}))^2 \cdot a(I_2)}{(a(Fe^{3+}))^2 \cdot (a(I^{-}))^2} = \frac{\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^0}\right)^2 \cdot \frac{[I_2]}{C^0}}{\left(\frac{[Fe^{3+}]}{C^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{[I^{-}]}{C^0}\right)^2} = \frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [I_2] \cdot C_0}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [I^{-}]^2}$$

1.2 Constante d'équilibre $k^0(T)$

- **Loi d'action des masses LAM**

Lorsque l'équilibre est atteint et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient de la réaction Q_{eq} prend une valeur dite constante thermodynamique d'équilibre $k^0(T)$ ne dépend que de la température.

$$Q_{eq} = k^0(T) = \prod_i (a_{i_{eq}})^{\nu_i}$$

- $k^0(T)$ est indépendant de l'état initiale

1.3 Prévision du sens d'évolution d'une réaction

Considérons la réaction suivante $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, $k^0(T)$

- $Q < k^0(T)$: évolution de la réaction dans le sens 1 (\rightarrow)
- $Q > k^0(T)$: évolution de la réaction dans le sens 2 (\leftarrow)
- $Q = k^0(T)$: équilibre

2 Couple acide-base

2.1 Définitions

Selon Brönsted

- ▶ **acide** : une espèce chimique capable de libérer un proton H^+
- ▶ **base** : une espèce chimique capable de capter un proton H^+
- ▶ **réaction acido-basique** : réaction où on a échange des protons entre l'acide et la base
- ▶ à tout acide AH correspond une base conjuguée A^- , on parle du couple AH/A^-
- ▶ Dans une solution aqueuse, un acide ne peut libérer un proton que s'il est en présence d'une base qui va le capter.
 - **Exemples**

$$NH_4^+/NH_3 : NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

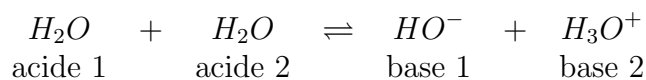
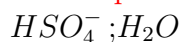
$$HNO_2/NO_2^- : HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$$
- ▶ Certaines espèces peuvent libérer plusieurs protons H^+ , on parle des **polyacides**. D'autres peuvent capter plus d'un proton : **polybase**
 - **Exemple**

$$H_2SO_4/HSO_4^- : H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$$

$$HSO_4^-/SO_4^{2-} : HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$$

- Il existe des espèces chimiques qui peuvent jouer à la fois le rôle d'un acide et d'une base : **ampholytes**, une telle propriété définit un caractère **amphotère**

- **Exemples**

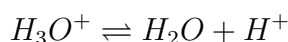


2.2 Produit ionique de l'eau

- L'eau joue le rôle d'un acide dans le couple H_2O/HO^-



- L'eau joue le rôle d'une base dans le couple H_3O^+/H_2O



- H_3O^+, HO^-, H_2O sont en équilibre dans une solution aqueuse



cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre $k_e(T)$

$$k_e(T) = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(HO^-)}{a(H_2O)^2}$$

dans une solution diluée $C \leq 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

$$k_e(T) = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

$k_e(T)$ représente le produit ionique de l'eau

à $T = 25^\circ C$; $k_e = 10^{-14}$

On définit

$$pk_e = -\log k_e = 14$$

la réaction est quasi-totale dans le sens 2(\leftarrow)

2.3 pH d'une solution

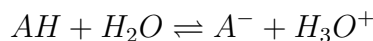
On définit le pH d'une solution par

$$pH = -\log a(H_3O^+) = -\log[H_3O^+]$$

- $pH < 7$ solution acide
- $pH = 7$ solution neutre
- $pH > 7$ solution basique

3 Constante d'acidité k_a d'un couple acide-base

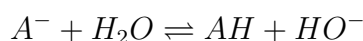
Considérons la réaction acide-base



On définit la constante d'acidité du couple AH/A^-

$$k_a(T) = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

considérons la réaction acide-base



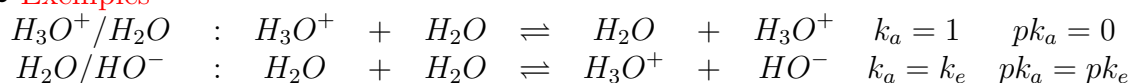
On définit la constante de basicité du couple AH/A^- par

$$k_b(T) = \frac{[HO^-][AH]}{[A^-]}$$

On vérifie que

$$k_a \cdot k_b = k_e \Rightarrow pk_a + pk_b = pk_e$$

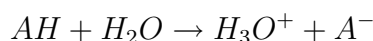
• Exemples



4 Classement des acides et des bases

4.1 Acide fort-base forte

- Un acide est fort si sa réaction de dissociation est totale dans une solution aqueuse .

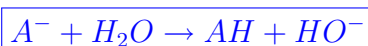


A^- ne manifeste aucune caractère basique (base hyperfaible), elle n'a aucune aptitude à capter un proton, on dit qu'elle s'agit d'une base **indifférente**

- HCl : acide chlorhydrique
- HNO_3 : acide nitrique



- l'acide fort dans l'eau est converti totalement en H_3O^+ , on dit que H_3O^+ représente l'acide **limite** ou acide le plus fort pouvant exister dans l'eau .
- **Remarque** : l'eau ne permet pas de comparer la force d'acides forts : leur comportement est identique, on dit que leurs forces sont **nivelées** par l'eau .
- une base est forte si sa réaction de dissociation est totale dans une solution aqueuse .



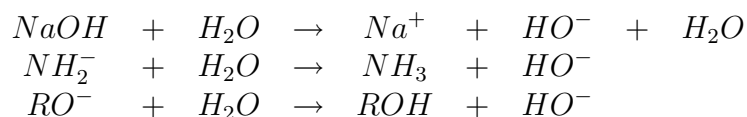
AH ne manifeste aucune caractère basique ,on dit qu'il s'agit d'un acide indifférent

● **Exemples**

$NaOH$: hydroxyde de sodium

NH_2^- : ion amidure

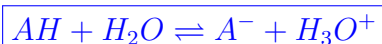
RO^- : ion alcoolate



- HO^- représente la base limite ou la base la plus forte pouvant exister dans l'eau .
- **Remarque** : les forces des bases fortes sont nivelées par l'eau .

4.2 Acide faible-base faible

- Un acide est dit faible si sa réaction de dissociation dans l'eau est partielle



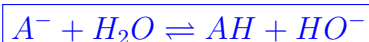
cette réaction est caractérisée par la constante d'acidité

$$k_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{h \cdot [A^-]}{[AH]}$$

avec $[H_3O^+] = h$

$$pk_a = -\log k_a$$

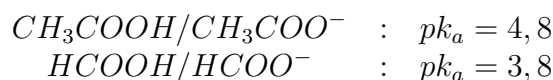
- Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement le proton c.à.d que sa constante d'acidité k_a est plus grande où pk_a est plus petite .
- Une base est faible si sa réaction de dissociation dans l'eau est partielle .



$$k_b = \frac{[HO^-][AH]}{[A^-]} = \frac{\omega \cdot [AH]}{[A^-]}$$

avec $\omega = [HO^-]$

- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton c.à.d que k_b est plus grande (pk_b petite)
- **Exemples**



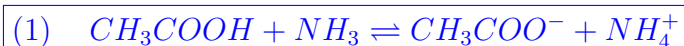
$HCOO^-$ est une base plus forte que CH_3COO^-

- **Remarque** : L'eau permet de différencier la force des acides ou des bases faibles

4.3 Constante d'équilibre d'une réaction acide-base

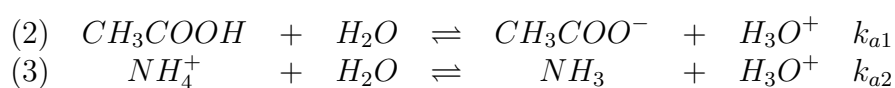
Toute réaction acide-base mettant en jeu deux couples ,sa constante d'équilibre s'exprime comme un rapport des deux constantes d'acidités k_a .

- **Remarque** : acide éthanoïque-ammoniaque
deux couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3



la constante d'équilibre de cette réaction

$$k = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][NH_3]}$$



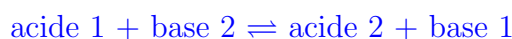
$$k_{a1} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ et } k_{a2} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$(1) = (2) - (3) \Rightarrow pk = pk_{a1} - pk_{a2}$$

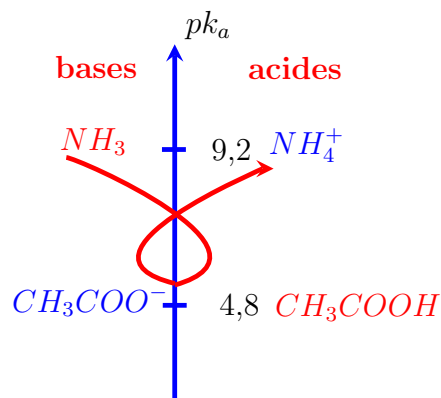
$$k = \frac{k_{a1}}{k_{a2}}$$

$pk_{a1} = 4,8$ et $pk_{a2} = 9,2$ donc $pk = -4,4 \Rightarrow k = 10^{4,4} \gg 1$ donc la réaction est quasi-totale dans le sens 1 (\rightarrow)

- **Remarque** : on peut prévoir cette réaction à l'aide de la règle gamma
une réaction est thermodynamiquement favorisée ($k > 1$) selon la règle de gamma



$$k = \frac{k_{a1}}{k_{a2}} = 10^{pk_{a2} - pk_{a1}}$$



5 Domaines de prédominance

5.1 Critère de négligence

En solution aqueuse , une espèce N est négligeable devant M si :

$$[N] < \frac{[M]}{10}$$

5.2 Domaine de prédominance et de majorité

Considérons l'acide AH et sa base conjuguée dans une solution aqueuse .

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \\ k_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \Rightarrow h = [H_3O^+] = k_a \frac{[AH]}{[A^-]}$$

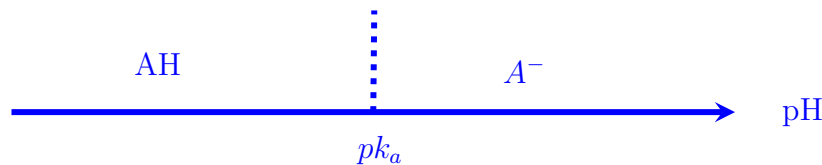
$$pH = pk_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

- AH prédomine sur A^- si $[AH] > [A^-]$

$$\text{donc } \frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0$$

$$pH < pk_a$$

On obtient un diagramme de prédominance



- AH est majoritaire devant A^- si $[AH] \geq 10[A^-]$

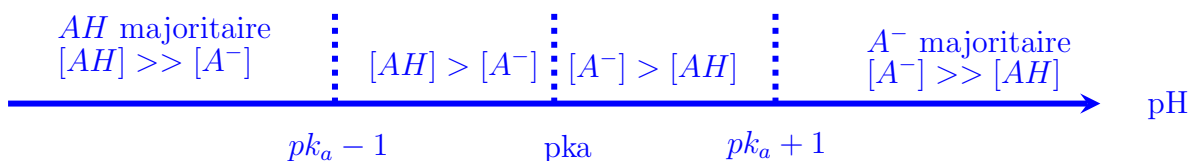
$$\text{donc } \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$$

$$pH \leq pk_a - 1$$

- A^- est majoritaire devant AH si $[A^-] \geq 10[AH]$

$$pH \geq pk_a + 1$$

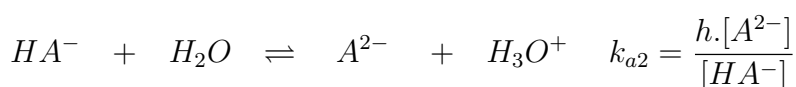
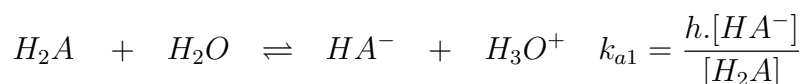
on obtient le diagramme de majorité



5.3 Diagramme de distribution

Prenons l'exemple d'un diacide H_2A de concentration totale C_0

$$C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$



$$[HA^-] = \frac{K_{a1}}{h} [H_2A] \quad \text{et} \quad [A^{2-}] = \frac{k_{a2}}{h} [HA^-] = \frac{k_{a1}k_{a2}}{h^2} [H_2A]$$

$$C_0 = [H_2A] \left(1 + \frac{k_{a1}}{h} + \frac{k_{a1}k_{a2}}{h^2} \right)$$

On appelle coefficients de distribution les paramètres intensifs suivants

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_0}; \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_0}; \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_0}$$

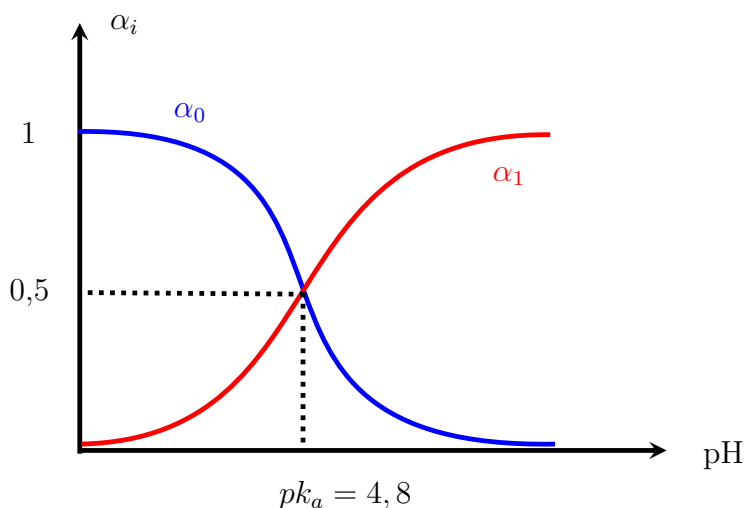
$$\text{donc } \alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{k_{a1}}{h} + \frac{k_{a1}k_{a2}}{h^2}}$$

L'utilisation d'un logiciel de simulation permet de tracer les graphes α_i en fonction de pH , ce diagramme est appelé **diagramme de distribution**, il permet de voir comment est distribué l'élément H_2A entre ses divers formes H_2A , HA^- , A^{2-}

- **Exemple:** CH_3COOH

$$\alpha_0 = \frac{[CH_3COOH]}{C_0}; \alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_0}$$

$$\begin{aligned} pH &= pk_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \\ &= pk_a + \log \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \\ \alpha_0 &= \alpha_1 \Rightarrow pH = pk_a \text{ point d'intersection des deux courbes} \end{aligned}$$



6 Calcul de pH : Méthode de la réaction prépondérante R.P

6.1 Principe de la méthode

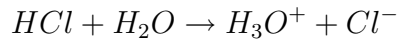
Pour calculer le pH d'une solution aqueuse il est nécessaire de passer par les étapes suivantes :

- Faire une liste de toutes les espèces présentes à l'état initial (E.I) et les placer sur une échelle d'acidité
- chercher les **réactions prépondérantes quantitatives (R.P.Q)** c.à.d les réactions qui s'effectuent dans le sens de gamma ($k_{R.P.Q}^0 > 1$)
- Déterminer la **réaction prépondérante principale (R.P.P)** c.à.d la réaction qui fixe les concentrations des espèces majoritaires à l'équilibre ($k_{R.P.P}^0 \leq 1$) et en déduire le pH .
- Vérifier que la **réaction prépondérante secondaire (R.P.S)** c.à.d la réaction négligée, ne modifie pas l'équilibre précédente

6.2 pH des acides forts ou des bases fortes

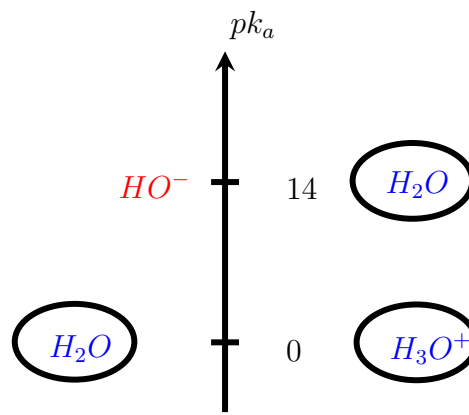
6.2.1 Monoacide fort

Considérons la réaction suivante :



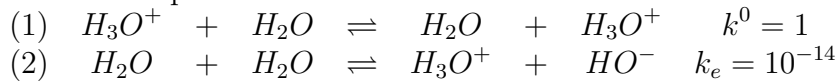
avec $C_{HCl} = C$

HCl est nivelé par l'eau, donc HCl se trouve totalement sous forme de H_3O^+ dans l'eau donc $[H_3O^+]_i = C$



Pas de *R.P.Q*

les réactions possibles sont



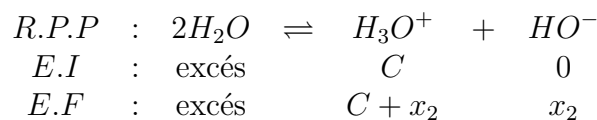
Trois cas peuvent se présenter :

- **Premier cas : (1) est la réaction prépondérante principale *R.P.P***
- (2) : autoprotolyse de l'eau est la réaction prépondérante secondaire *R.P.S* est négligeable
- donc $[H_3O^+] = C$

$$pH = -\log C = pC$$

• vérification de l'approximation

On pose $x_2 = [H_3O^+]_{(2)}$ la concentration des ions de H_3O^+ qui provient de la réaction (2) c'est-à-dire l'autoprotolyse de l'eau.



$$k_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq} = (C + x_2) \cdot x_2$$

pour avoir $pH = pC$ c'est-à-dire $h = C$ il faut que $x_2 \leq \frac{C}{10}$

$$x_2 = \frac{k_e}{h} \text{ et } x_2 \leq \frac{C}{10} \Rightarrow \frac{k_e}{C} \leq \frac{C}{10} \Rightarrow C \geq \sqrt{10 \cdot k_e}$$

$$C \geq 10^{-6,5} \text{mol.l}^{-1} = 3.10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$$

Conclusion : Pour les acides pas trop dilués càd $C \geq 3.10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$

$$pH = pC$$

► **deuxième cas : (2) est la réaction prépondérante : cas de très forte dilution**

On néglige la concentration de H_3O^+ provenant de la réaction (1)

Donc $h = [H_3O^+] = h = \omega = 10^{-7}$

$$pH = 7$$

• **Vérification de l'approximation**

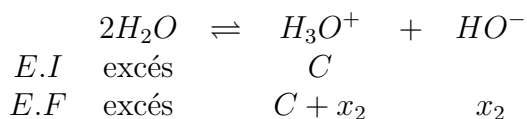
On néglige $[H_3O^+]_1 = C$ devant $[H_3O^+]_2 = 10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$

$$\text{donc } [H_3O^+]_1 \leq \frac{[H_3O^+]_2}{10} = \frac{10^{-7}}{10} = 10^{-8}$$

$$pH = 7 \text{ si } C \leq C_{lim} = 10^{-8} \text{mol.l}^{-1}$$

► **Troisième cas : (1) et (2) en compétition : il n'y a plus de R.P**

Il faut tenir en compte les deux réactions



$$h = C + x_2 \text{ et } \omega = x_2 = h - C$$

$$k_e = h\omega = h(h - C)$$

$$h^2 - h.C - k_e = 0$$

Conclusion : si $10^{-8} < C < 3.10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$ le pH est la solution de l'équation

$$h^2 - hC - k_e = 0$$

• **Application**

Calculer pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

► $C = 10^{-1} \text{mol.l}^{-1}$

► $C = 10^{-9} \text{mol.l}^{-1}$

► $C = 10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$

• **Réponse**

► $C = 10^{-1} \text{mol.l}^{-1} > 3.10^{-7} \text{mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = pC = 1$

► $C = 10^{-9} \text{mol.l}^{-1} < 10^{-8} \text{mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = 7$

► $C = 10^{-7} \text{mol.l}^{-1} \Rightarrow 10^{-8} < C < 3.10^{-7} \text{mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{résoudre l'équation}$
 $h^2 - C.h - k_e = 0$ donc $pH = 6,8$

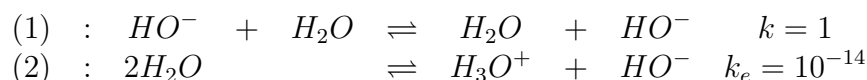
6.2.2 Monobase forte

La base forte est nivelée par l'eau : elle se trouve dans l'eau sous forme HO^-



$$[HO^-]_i = C$$

deux réactions possibles



Il suffit de remplacer $h = [H_3O^+]$ par $[HO^-] = \omega$ et pH par $pOH = -\log[HO^-]$
trois cas possibles

- premier cas

$C \geq 3.10^{-7} mol.l^{-1} \Rightarrow pOH = pC \Rightarrow \boxed{pH = 14 - pC}$ la réaction prépondérante est (1)

- deuxième cas

$C \leq 10^{-8} mol.l^{-1} \Rightarrow pOH = 7$ donc $\boxed{pH = 7}$ la réaction prépondérante est (2)

- troisième cas

$10^{-8} < C < 3.10^{-7} mol.l^{-1}$: résoudre l'équation $\boxed{\omega^2 - C.\omega - k_e = 0}$

- Application : pH de $NaOH$ de concentration C tq :

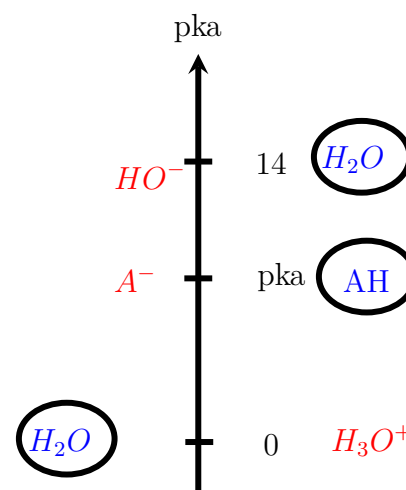
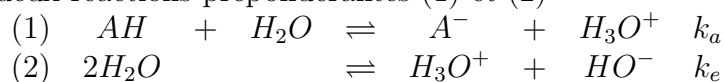
- $C = 10^{-1} mol.l^{-1} \Rightarrow pH = 14 - pC = 13$
- $C = 10^{-9} mol.l^{-1} \Rightarrow pH = 7$
- $C = 10^{-7} mol.l^{-1} \Rightarrow \omega^2 - C\omega - k_e = 0 \Rightarrow pH = 7,2$

6.3 pH des acides faibles et des bases faibles

6.3.1 monoacide faible

Considérons l'acide faible HA de concentration C

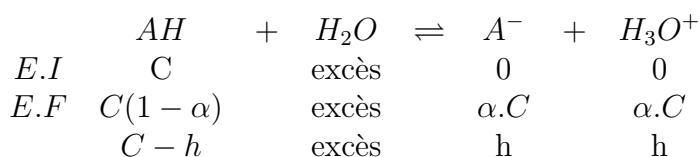
deux réactions prépondérantes (1) et (2)



- L'autoprotolyse de l'eau est négligeable : $C \geq 3.10^{-7} mol.l^{-1}$

La R.P.P est (1) et la réaction (2) est négligeable

On définit le coefficient de dissociation de l'acide α comme étant le rapport entre la quantité dissociée de l'acide et la quantité initiale .



$$k_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot h}{[AH]_{eq}} = \frac{h^2}{C - h}$$

Selon l'avancement de cette réaction on peut distinguer les trois cas

- **premier cas** : l'acide est très faiblement dissocié donc majoritaire : $\alpha < 0,1 \Rightarrow$

$$h < \frac{C}{10}$$

On peut négliger h devant C : $k_a \approx \frac{h^2}{C} \Rightarrow h = \sqrt{k_a \cdot C}$

$$pH = \frac{1}{2}(pk_a + pC)$$

Cette approximation est vraie si $[AH] \geq 10[A^-]$

$$pH = pk_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \text{ donc } pH \leq pk_a - 1$$

$$\frac{1}{2}(pk_a + pC) \leq pk_a - 1 \Rightarrow pk_a - pC \geq 2$$

Conclusion : Pour un acide faible de constante k_a et de concentration C et si $pk_a - pC \geq 2$ alors le pH est $pH = \frac{1}{2}(pk_a + pC)$

- **deuxième cas** : l'acide est fortement dissocié donc minoritaire : $\alpha > 0,9$

L'acide faible se comporte comme un acide fort donc

$$h = C \Rightarrow pH = pC$$

L'approximation est vraie si $[AH] \leq \frac{[A^-]}{10} \Rightarrow pH \geq pk_a + 1 \Rightarrow pk_a - pC \leq -1$

Conclusion : Pour un acide faible de constante k_a et de concentration C et si $pk_a - pC \leq -1$ alors le pH est $pH = pC$

- **troisième cas** : l'acide est partiellement dissocié : $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$

$$k_a = \frac{h^2}{C - h} \Rightarrow h^2 + k_a \cdot h - k_a \cdot C = 0$$

On déduit pH à partir de h

Conclusion :

- $pH = \frac{1}{2}(pk_a + pC)$ si $pH \leq pk_a - 1$ où $pk_a - pC \geq 2$
- $pH = pC$ si $pH \geq pk_a + 1$ où $pk_a - pC \leq -1$
- pH à partir de l'équation $h^2 + k_a \cdot h - k_a \cdot C = 0$ si les autres cas

- **Application** : pH de CH_3COOH selon la concentration

l'acide éthanoïque est un acide faible de $pk_a = 4,8$ et de concentration C

1. $C = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ donc $pk_a - pC = 4,8 - 4 = 0,8 \Rightarrow -1 < pk_a - pC < 2$ donc il faut résoudre l'équation $h^2 + k_a \cdot h - k_a \cdot C = 0 \Rightarrow h^2 + 10^{-4,8}h - 10^{-8,8} = 0$
 $\Rightarrow h = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$$pH = 4,5; \alpha = \frac{h}{C} = 0,33$$

2. $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $pk_a - pC = 4,8 - 4 = 2,8 > 2$ donc il s'agit d'un acide très faiblement dissocié : $pH = \frac{1}{2}(pk_a + pC) = 3,4$

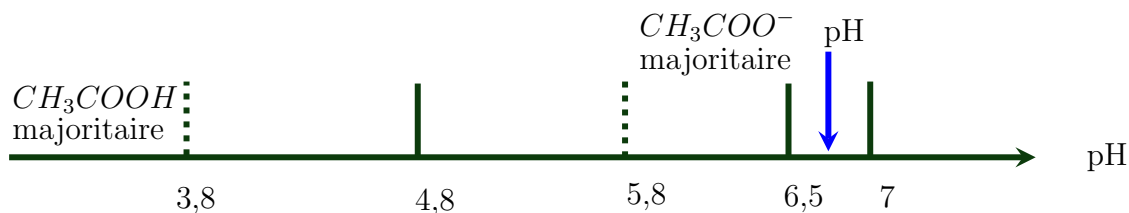
$$k_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \text{ avec } \alpha < 0,1 \Rightarrow k_a \approx C\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{k_a}{C}} = 0,04$$

3. $C = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$; $pk_a - pC = 4,8 - 6 = -1,2 < -1$ donc $\alpha \rightarrow 1$ et $pH = pC = 6$
 $k_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \approx \frac{C}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 1 - \frac{C}{k_a} = 0,94$

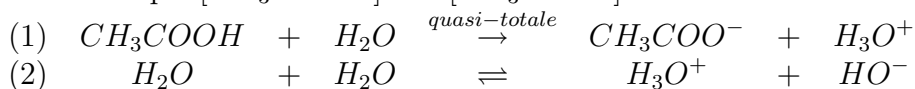
► Autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable

pH ne pourra être comprise qu'entre $[6,5]$ (cas limite) et $[7]$ (puisque est une solution acide). On peut prévoir le comportement de HA à partir de pk_a .

- Exemple : CH_3COOH : $pk_a = 4,8, C = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$
- Diagramme de majorité



On déduit que $[CH_3COOH] \ll [CH_3COO^-]$



CH_3COOH est représenté par H_3O^+
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

$$E.I \quad \text{excès} \quad C \quad 0$$

$$E.F \quad \text{excès} \quad C + x_2 \quad x_2$$

$$h = [H_3O^+] = C + x_2 \Rightarrow x_2 = h - C$$

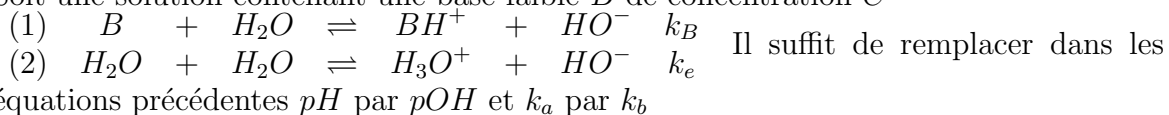
$$k_e = h(h - C) \Rightarrow pH = 6,8$$

$$k_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot h}{[CH_3COOH]} = \frac{C \cdot \alpha \cdot 10^{-6,8}}{C(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,99$$

- $pC \geq 8$: $pH = 7$: l'autoprotolyse de l'eau qui impose le pH

6.3.2 Monobase faible

Soit une solution contenant une base faible B de concentration C



- si $pH > 7,5$ ($pOH < 6,5$)

(1) est la réaction prépondérante R.P : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

- $pk_b - pC \geq 2$: l'avancement de la base est faible $pOH = \frac{1}{2}(pk_b + pC)$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pk_a - pC)$$

- $pk_b - pC \leq -1$: avancement fort $pOH = pC$

$$pH = 14 - pC$$

- $-1 < pk_b - pC < 2$: résoudre l'équation $\omega^2 + k_B\omega - k_BC = 0$

- si $pH < 7,5$ où $pOH > 6,5$

Il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau .