
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

EN SOLUTION AQUEUSE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

CHAPITRE VIII

ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

Sommaire

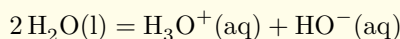
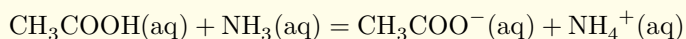
Introduction	3
I Couples Acide/Base	3
I.1 Définitions de Brønsted	3
I.2 Couples de l'eau	4
I.3 pH d'une solution	5
II Constante d'acidité d'un couple acido-basique	6
II.1 Réactions acido-basiques	6
II.2 Constantes des couples HA/A^-	6
II.3 pK_a des couples de l'eau	7
II.4 Forces des acides et des bases	8
II.4.a Acides forts et bases fortes	8
II.4.b Acides faibles et bases faibles	9
III Prévision du sens d'évolution des réactions acido-basiques	10
III.1 Règle du gamma - Détermination des constantes de réaction	10
III.2 Sens réel de l'évolution spontanée à partir de l'état initial	11
IV Distribution des espèces suivant le pH	11
IV.1 Diagrammes de prédominance	12
IV.1.a Cas des ions hydronium et hydroxyde dans l'eau	12
IV.1.b Cas d'un couple HA/A^-	12
IV.1.c Cas des couples polyacides	13
IV.1.d Intérêt des diagrammes de prédominance	14
IV.2 Diagrammes de distribution des espèces	14
IV.2.a Coefficients de distribution	14
IV.2.b Cas d'un monoacide	15
IV.2.c Cas d'un polyacide	15
V pH de solution simples	16
V.1 Précision des mesures - Conséquences	16
V.2 pH d'une solution d'acide fort	16
V.3 pH d'une solution de base forte	17
V.4 pH d'une solution d'acide faible	17
V.5 pH d'une solution de base faible	17

Introduction

Définition VIII.1 – Réaction acido-basique

On appelle **réaction acido-basique** les transformations chimiques où il y a échange d'un proton H^+ entre les réactifs. Pour étudier ces réactions on définit des **couples acido-basiques** ou **couples Acide/Base**.

Exemples : voici deux réactions acido-basiques :



I Couples Acide/Base

I.1 Définitions de Brönsted

Définition VIII.2 – Acide et base au sens de Brönsted (danois, 1879-1947)

- ★ Un **acide** est une espèce chimique susceptible de **libérer** un proton H^+ .
- ★ Une **base** est une espèce chimique susceptible de **capter** un proton H^+ .

Définition VIII.3 – Couple acido-basique

On passe de l'acide à la base (réciproquement de la base à l'acide) par *transfert d'un proton* :



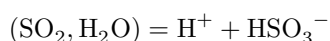
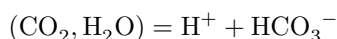
L'acide et la base ainsi reliés sont dits **conjugués** : ils forment un **couple Acide/Base**, noté A/B.

Remarque : l'écriture présentée ici est formelle car un proton n'existe pas à l'état libre en solution. Il est fixé par le solvant pour former un ion oxonium : pour l'eau, il s'agit de l'ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Exemple VIII.1 – Couples acido-basiques

- ① L'acide nitreux HNO_2 est l'acide conjugué de l'ion nitrite NO_2^- : $\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$.
- ② L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium NH_4^+ : $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3$.
➤ HNO_2 et NH_4^+ sont des **acides** car ils peuvent **donner** un proton.

- ③ Le dioxyde de carbone CO_2 , le dioxyde de soufre SO_2 sont des acides dans l'eau :

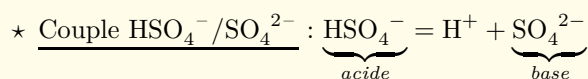
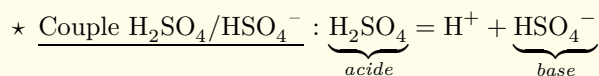


On a de même pour des cations métalliques tels que Fe^{2+} : $(\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{O}) = \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^+$.

➤ CO_2 , SO_2 , Fe^{2+} sont des acides : ils provoquent la libération d'un proton dans l'eau.

Définition VIII.4 – Polyacide

Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé **polyacide**. L'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide phosphorique H_3PO_4 sont des exemples de polyacides.

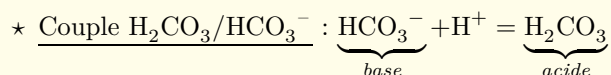
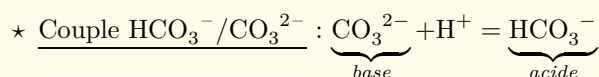


Remarque : la transformation associée à la dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau s'accompagne d'une forte élévation de température.

Pour éviter les projections d'acide, **il faut toujours verser l'acide dans l'eau et non l'inverse**, et on le manipulera avec précaution (**port de lunettes et gants obligatoires**!).

**Définition VIII.5 – Polybase**

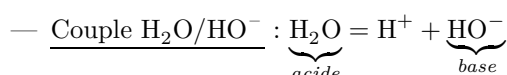
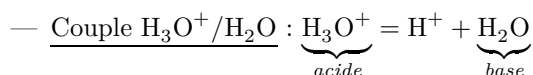
Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée **polybase**. L'ion carbonate CO_3^{2-} ou l'ion sulfate SO_4^{2-} sont des exemples de polybases.

**Définition VIII.6 – Ampholyte**

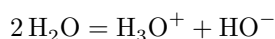
Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un **ampholyte**. On parle aussi d'espèce **amphotère**. L'ion hydrogénosulfate HSO_4^- est l'espèce acide du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ est la base du couple $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, il s'agit donc d'un ampholyte.

I.2 Couples de l'eau

L'eau est un ampholyte, c'est la base conjuguée de l'ion hydronium H_3O^+ dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et l'acide conjugué de l'ion hydroxyde HO^- dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.



Dans toute solution aqueuse, l'eau et les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre :



Cet équilibre, appelé **équilibre d'autoprotolyse de l'eau**, traduit le transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre et apparaît comme le résultat de l'interaction de deux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

Définition VIII.7 – Produit ionique de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par la constante d'équilibre notée K_e . La relation traduisant cet équilibre est :

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{éq}}} \cdot a_{\text{HO}^-_{\text{éq}}}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ{}^2}$$

En prenant $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on a plus simplement l'expression suivante, appelée **produit ionique de l'eau** à 25°C :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

On définit également une grandeur sans dimension, notée $\text{p}K_e$ par :

$$\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14,0$$

soit

$$K_e = 10^{-\text{p}K_e} = 10^{-14,0}$$

I.3 pH d'une solution**Définition VIII.8 – pH d'une solution**

Toute solution aqueuse contenant des ions hydronium H_3O^+ , peut être caractérisée par son pH, grandeur définie en 1909 par le chimiste danois Sorensen.

Par définition :

$$\text{pH} = -\log [a(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

Pour les solutions aqueuses diluées : $a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}$, soit $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right)$.

Comme $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et en posant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, on écrira par la suite :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log h$$

Exemples :

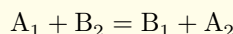
- ★ **Solutions acides** : suc gastrique pH = 2, jus de citron pH = 2,2, vin pH = 3,5.
- ★ **Solutions basiques** : sang pH = 7,4 à 37°C, eau dure pH = 8
- ★ **Solution neutre** : produits corporels, crème de douche.

II Constante d'acidité d'un couple acido-basique

II.1 Réactions acido-basiques

Définition VIII.9 – Réactions acido-basiques

Les protons n'existent pas à l'état libre en solution, un acide A_1 ne peut céder de protons que s'il est mis en présence d'une base B_2 susceptible de les capter. La réaction de transfert de protons correspondante constitue une **réaction acido-basique**. Son équation s'écrit :



Lorsque l'état d'équilibre est atteint, les concentrations des espèces chimiques intervenant dans la réaction, vérifient, en solution suffisamment diluée, la relation ci-dessous traduisant l'existence de cet équilibre entre ces quatre espèces :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{[B_1]_{\text{eq}} \cdot [A_2]_{\text{eq}}}{[A_1]_{\text{eq}} \cdot [B_2]_{\text{eq}}}$$

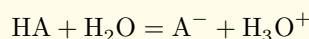
Pour déterminer la constante d'équilibre K° et ainsi prévoir le sens d'évolution d'un système, on classe les couples acido-basiques suivant leur force, c'est-à-dire leur aptitude à échanger des protons. Les réactions étudiées se déroulant uniquement en solution aqueuse, c'est par rapport aux couples de l'eau que s'effectue ce classement.

Transition : la constante d'acidité K_a que nous allons définir permet alors d'effectuer un tel classement.

II.2 Constantes des couples HA/A^-

Définition VIII.10 – Constante d'acidité K_a

La mise en solution de l'acide HA dans l'eau est une réaction acido-basique d'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée **constante d'acidité** et est notée K_a .

En solution aqueuse diluée, on a donc à l'équilibre :

$$K_a = \frac{\left(\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \cdot \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)}{\left(\frac{[HA]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \cdot a(H_2O)}$$

soit plus simplement :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}$$

On définit également une grandeur sans dimension, notée pK_a par :

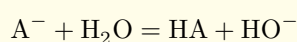
$$pK_a = -\log(K_a)$$

soit

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

Définition VIII.11 – Constante de basicité K_b

La mise en solution de la base A^- dans l'eau est une réaction acido-basique d'équation :



Définition VIII.11 – Constante de basicité K_b (suite)

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée *constante de basicité* et est notée K_b :

$$K_b = \frac{[HA]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}}$$

K_b et K_a sont reliées :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} \frac{[HA]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}$$

soit :

$$K_a \cdot K_b = K_e$$

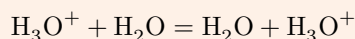
ou

$$pK_a + pK_b = pK_e$$

II.3 pK_a des couples de l'eau**Propriété VIII.1 – Couple H_3O^+/H_2O**

L'eau intervient dans un premier couple acido-basique : H_3O^+/H_2O .

La réaction s'écrit :



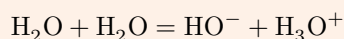
avec :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = 1 \quad \text{soit à } 25^\circ\text{C} \quad pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$$

Propriété VIII.2 – Couple H_2O/HO^-

L'eau intervient dans un deuxième couple acido-basique : H_2O/HO^- .

La réaction s'écrit :



avec :

$$K_a = [H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}} = K_e = 10^{-14} \quad \text{soit à } 25^\circ\text{C} \quad pK_a (H_2O/HO^-) = pK_e = 14$$

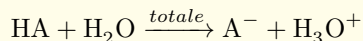
Transition : les pK_a mesurables dans l'eau se situeront entre 0 et 14, limites imposées par les couples de l'eau, autrement dit le solvant "eau" ne peut différencier que les couples acido-basiques dont le pK_a est compris entre 0 et 14.

II.4 Forces des acides et des bases

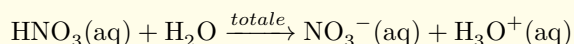
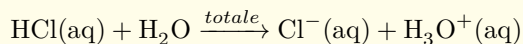
II.4.a Acides forts et bases fortes

Définition VIII.12 – Acide fort

Un acide est dit **fort** en solution aqueuse lorsque sa dissociation dans l'eau est totale, ce qui correspond à une réaction du type :



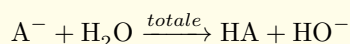
Exemple : l'acide chlorhydrique $\text{HCl}(\text{aq})$ et l'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$ sont des acides forts dans l'eau, dont les formes moléculaires sont négligeables dans l'eau.



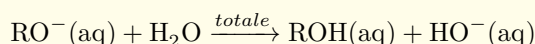
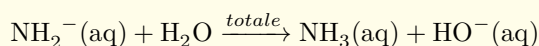
Remarque : puisque la réaction est totale dans le sens \longrightarrow , la base conjuguée A^- d'un acide fort n'a aucune chance de capter un proton dans l'eau : elle est dite **indifférente** dans l'eau.

Définition VIII.13 – Base forte

Un base est dite **forte** en solution aqueuse lorsque sa réaction dans l'eau conduit à une protonation totale, ce qui correspond à une réaction du type :



Exemple : l'ion amidure $\text{NH}_2^-(\text{aq})$ et l'ion alcoolate $\text{RO}^-(\text{aq})$ sont des bases fortes dans l'eau. Leur acide conjugué est "indifférent" dans l'eau :



Remarque : puisque la réaction est totale dans le sens \longrightarrow , l'acide conjugué HA d'une base forte n'a aucune chance de céder un proton dans l'eau : il est dit **indifférent** dans l'eau.

Propriété VIII.3 – Acide le plus fort et base la plus forte dans l'eau

Un acide fort, dans l'eau, est converti totalement en ion H_3O^+ .

L'ion H_3O^+ représente ainsi l'acide "limite" ou **l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau**. L'eau ne permet pas de comparer deux acides forts tels que HCl ou HNO_3 , leur comportement est identique.

On dit que leurs forces sont nivelées par le solvant "eau".

On établit de même que HO^- est la base "limite" ou la **base la plus forte pouvant exister dans l'eau**.

Transition : étudions maintenant ce qui se passe au niveau des pK_a pour les couples que nous avons étudiés.

On peut distinguer trois domaines sur cette échelle :

- $\text{pK}_a \in [0; 14]$: domaine des acides faibles et des bases faibles.
- $\text{pK}_a < 0$: domaine des acides forts et des bases "indifférentes" dans l'eau.
- $\text{pK}_a > 14$: domaine des bases fortes et des acides "indifférents" dans l'eau.

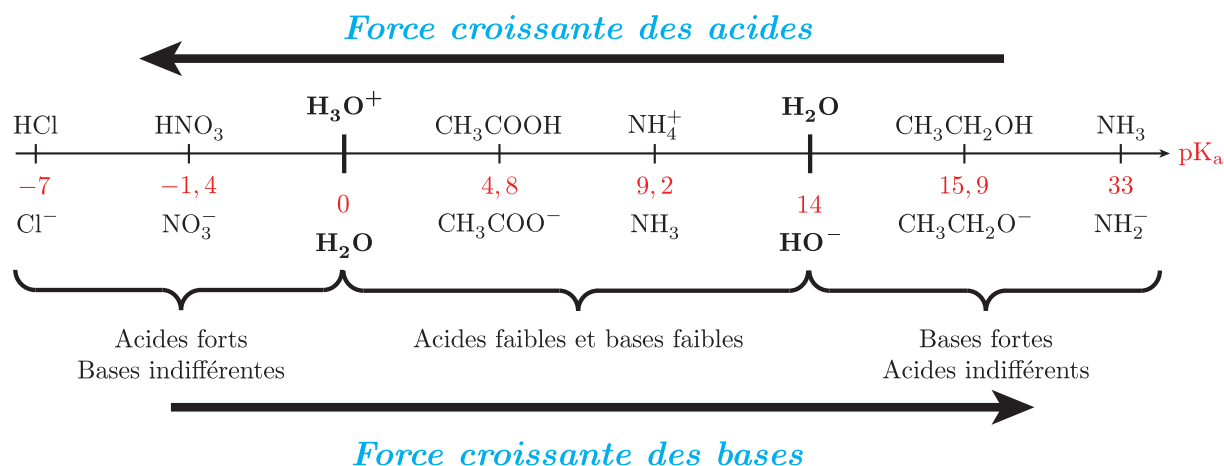


FIGURE VIII.1 – Présentation de l'échelle d'acidité à 25°C.

II.4.b Acides faibles et bases faibles

Définition VIII.14 – Acide faible

Un acide est dit *faible* lorsque sa réaction de dissociation dans l'eau est partielle.

La réaction $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, de constante $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$, est donc limitée.

Propriété VIII.4 – Force d'un acide faible

Un acide faible est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ . Plus il est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens \longrightarrow , et donc plus sa constante d'acidité K_a sera élevée, et son pK_a faible.

Définition VIII.15 – Base faible

Une base est dite *faible* lorsque sa réaction avec l'eau conduit à une protonation partielle dans l'eau.

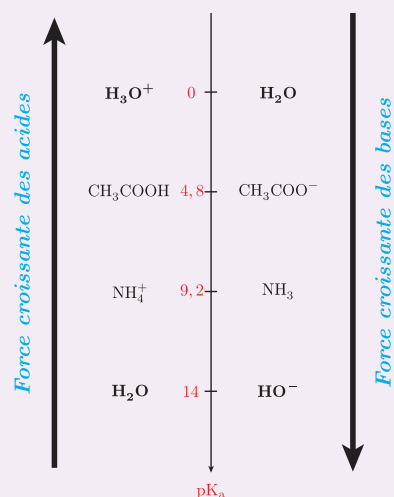
La réaction $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{HO}^-$, de constante $K_b = \frac{[\text{HA}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}$, est donc limitée.

Propriété VIII.5 – Force d'une base faible

Une base faible est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ . Plus elle est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens \longrightarrow , et donc plus sa constante d'acidité K_a sera faible, et son pK_a élevé.

Méthode VIII.1 – Echelle de pK_a

Afin d'étudier les équilibres acido-basiques possibles dans un système physico-chimique en réaction, on représente traditionnellement sur une échelle verticale, graduée en pK_a et orientée vers le bas, les différents couples d'acides et bases faibles ainsi que ceux de l'eau.



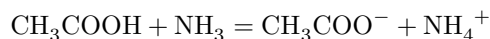
III Prédiction du sens d'évolution des réactions acido-basiques

III.1 Règle du gamma - Détermination des constantes de réaction

Comme nous l'avons vu, toute réaction acido-basique met en jeu deux couples acido-basiques. Nous allons montrer que la constante d'équilibre de la réaction s'exprime simplement comme le rapport des pK_a des deux couples.

Exemple VIII.2 – Réaction entre un acide faible et une base faible

Considérons la réaction de l'acide éthanoïque (acide du couple CH_3COOH/CH_3COO^- , pK_{a1}) sur l'ammoniac (base du couple NH_4^+/NH_3 , pK_{a2}) :



La constante K de réaction s'écrit :

soit :

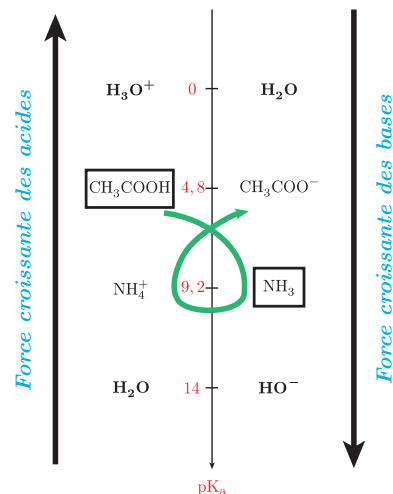
Nous savons qu'à 25°C :

$$\star pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = pK_{a1} = 4,8$$

$$\star pK_a(NH_4^+/NH_3) = pK_{a2} = 9,2$$

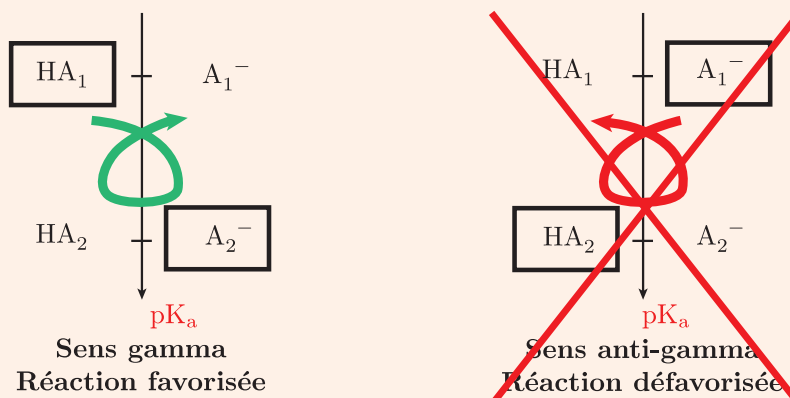
On a donc $K =$ et la réaction peut être considérée comme totale dans le sens \longrightarrow .

Observation : Cette réaction, quasi-totale dans le sens direct, correspond à une réaction acido-basique où l'on a fait réagir l'acide le plus fort (CH_3COOH) avec la base la plus forte (NH_3) : cette réaction est favorisée thermodynamiquement ($K > 10^4$), elle se traduit graphiquement par le dessin de la lettre grecque "gamma".



Propriété VIII.6 – Règle du gamma

La réaction thermodynamiquement favorisée entre deux couples acido-basiques se fait entre l'acide le plus fort et la base la plus forte selon la règle graphique dite du "gamma".



Méthode VIII.2 – Constante d'équilibre

Lorsque l'on fait réagir l'acide HA_1 d'un couple acido-basique avec la base A_2^- d'un autre couple acido-basique, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})} = 10^{\Delta pK_a}$$

III.2 Sens réel de l'évolution spontanée à partir de l'état initial

La méthode vue précédemment permet de calculer la constante d'équilibre de toute réaction acido-basique mais ne permet pas de connaître le sens spontané d'évolution, sauf évidemment si à l'état initial n'existent que la base d'un couple et l'acide d'un autre : le sens d'évolution vers l'état d'équilibre ne fait alors aucun doute.

Si en revanche, à l'état initial, coexistent l'acide et la base de chacun des deux couples, la valeur de la constante d'équilibre K ne nous permet pas à elle seule de prévoir le sens d'évolution spontanée.

Méthode VIII.3 – Rappel - Sens d'évolution spontanée

- ★ On commence par calculer Q pour l'état initial.
- ★ On compare ensuite Q à K :
 - Si $Q < K$: évolution du système dans le direct \longrightarrow
 - Si $Q > K$: évolution du système dans le inverse \longleftarrow
 - Si $Q = K$: système déjà à l'équilibre "="

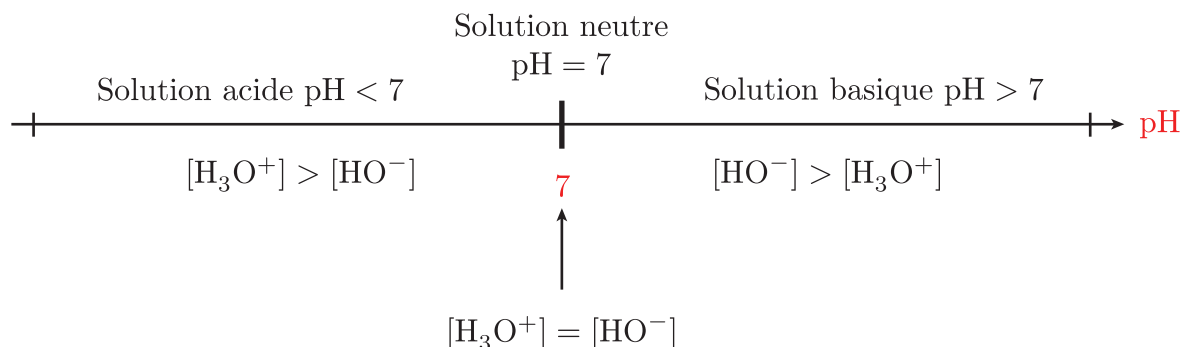
IV Distribution des espèces suivant le pH

Définition VIII.16 – Prédominance d'une espèce sur une autre

- ★ Une espèce E_1 **prédomine** sur une espèce E_2 si $[E_1] \geq [E_2]$.
- ★ Une espèce E_1 est dite **ultra prédominante** devant une espèce E_2 si $[E_1] \geq 10 [E_2]$.

IV.1 Diagrammes de prédominance

IV.1.a Cas des ions hydronium et hydroxyde dans l'eau



Définition VIII.17 – Solution acide ou solution basique

On parle de solution **franchement acide** si $[H_3O^+] \geq 10[HO^-]$. Or le produit ionique de l'eau impose : $K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}$.

On aura donc une solution franchement acide pour :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} \geq 10 \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \iff [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 \geq 10 \times 10^{-14} = 10^{-13} \iff \boxed{\text{pH} \leq 6,5}$$

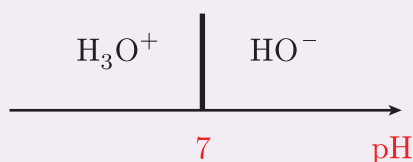
On considérera de même qu'une solution est **franchement basique** si : $\boxed{\text{pH} \geq 7,5}$.

Méthode VIII.4 – Diagramme de prédominance

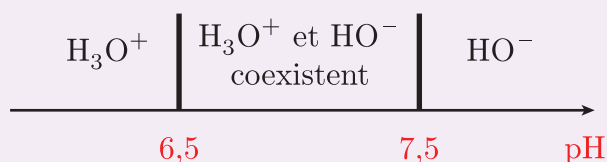
Afin de traduire la composition d'un système physico-chimique en fonction du pH, on trace un **diagramme de prédominance** en indiquant les espèces prédominantes en fonction du pH sur un axe horizontal orienté vers la droite.

On peut se limiter aux prédominances (gauche) ou bien faire figurer les domaines où les espèces sont ultra prédominantes (droite) suivant les questions posées.

Espèces prédominantes



Espèces majoritaires



IV.1.b Cas d'un couple HA/A⁻

On cherche à savoir à quelle condition l'acide HA prédomine sur la base A⁻ en solution aqueuse.

On sait que ces espèces sont reliées, lorsque l'équilibre chimique est établi en solution, par la relation :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}, \text{ soit en terme de pH :}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = \underbrace{-\log K_a}_{=pK_a} - \log \frac{[HA]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}}$$

Propriété VIII.7 – Formule d'Henderson

On retiendra donc :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \quad \left(= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}}} \right)$$

Conséquence 1 :

★ L'acide prédomine sur la base si $[\text{HA}]_{\text{éq}} \geq [\text{A}^-]_{\text{éq}} \iff \text{pH} < \text{pK}_a$

★ La base prédomine sur l'acide si $[\text{A}^-]_{\text{éq}} \geq [\text{HA}]_{\text{éq}} \iff \text{pH} > \text{pK}_a$

Conséquence 2 :

★ L'acide est ultraprédominant par rapport à la base : $[\text{HA}]_{\text{éq}} \geq 10 [\text{A}^-]_{\text{éq}} \iff \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

★ La base est ultra prédominante par rapport à l'acide : $[\text{A}^-]_{\text{éq}} \geq 10 [\text{HA}]_{\text{éq}} \iff \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$

Diagramme de prédominance On peut synthétiser l'ensemble de ces résultats sur le diagramme de prédominance.

IV.1.c Cas des couples polyacides

Le diagramme de prédominance se généralise aisément au cas d'un polyacide. Ainsi, pour l'acide carbonique $\text{CO}_2(\text{aq})$ (diacide) dont les pK_a sont $\text{pK}_{a1} = 6,3$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$, on a le diagramme suivant :

IV.1.d Intérêt des diagrammes de prédominance

Exemple VIII.3 – Utilisation de l'ultra prédominance

On dissout du carbonate de sodium solide à saturation (concentration totale dissoute notée C_0) dans 1 L d'eau. On mesure un pH de 8. Quelle est la composition de la solution ?

Exemple VIII.4 – Coexistence d'espèces

Une solution est stable à l'équilibre si les espèces prédominantes ont des domaines de prédominance communs. Un mélange $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$ et d'ions HPO_4^{2-} est-il stable ?

On constate que $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$ et HPO_4^{2-} ont des domaines de prédominance disjoints, le mélange de ces 2 espèces n'est donc pas stable. Ce sont les espèces H_2PO_4^- et HCO_3^- qui coexisteront de façon prédominante à l'équilibre puisque leurs domaines de prédominance se recouvrent.

IV.2 Diagrammes de distribution des espèces

IV.2.a Coefficients de distribution

L'utilisation d'un logiciel de simulation (comme simulwin) permet d'obtenir pour tout pH les pourcentages des diverses espèces présentes dans une solution. Prenons par exemple un diacide H_2A de concentration totale C_0 , on a donc les deux couples $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ ($\text{p}K_{a1}$) et $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ ($\text{p}K_{a2}$) à considérer.

On écrit la conservation de l'élément A : $C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$.

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{HA}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{De plus } K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}^-]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{A}^{2-}]_{\text{éq}} = [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}$$

$$\text{Et finalement, on a donc : } C_0 = [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \right)$$

Définition VIII.18 – Coefficients de distribution

On appelle *coefficients de distribution* les paramètres suivants :

$$\begin{aligned}\%H_2A = \alpha_0 &= \frac{[H_2A]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}} \\ \%HA^- = \alpha_1 &= \frac{[HA^-]}{C_0} = \frac{\frac{K_{a1}}{h}}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}} \\ \%A^{2-} = \alpha_2 &= \frac{[A^{2-}]}{C_0} = \frac{\frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}\end{aligned}$$

où on a posé $[H_3O^+] = h$.

Il est alors aisé par simulation numérique de porter sur un même graphe les pourcentages $\%H_2A$, $\%HA^-$, et $\%A^{2-}$ en fonction du pH. Cela permet de voir comment est distribué l'élément A entre ses différentes formes H_2A , HA^- et A^{2-} .

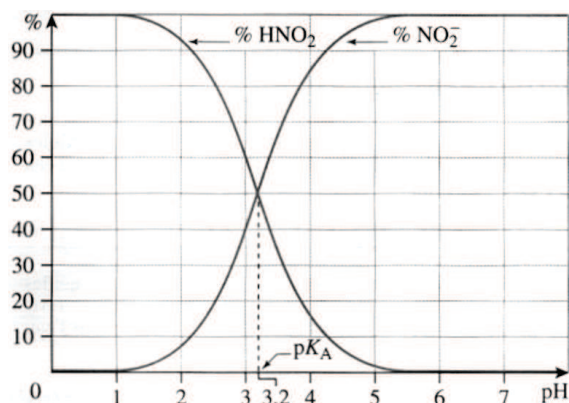
IV.2.b Cas d'un monoacide

Prenons le cas de l'acide nitreux HNO_2 , on a simplement :

$$\%HNO_2 = \alpha_0 = \frac{[HNO_2]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{h}} \quad \text{et} \quad \%NO_2^- = \alpha_1 = \frac{\frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_a}{h}}$$

Lorsque les deux courbes se croisent, on a : $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$, c'est-à-dire $[HNO_2] = [NO_2^-]$ et à l'intersection des deux courbes :

$$pH = pK_a + \underbrace{\log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]}}_{\substack{=1 \\ =0}}$$

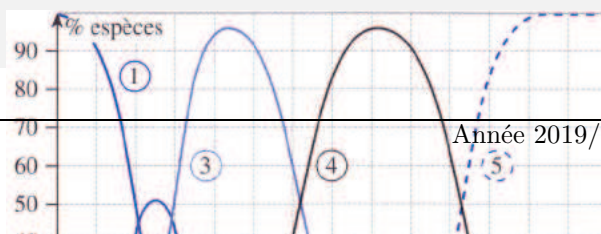
**IV.2.c Cas d'un polyacide**

C'est dans ce cas que les courbes de distribution sont les plus intéressantes, notamment lorsque les pK_a successifs sont proches.

Exercice VIII.1 – Etude d'un tétra-acide

Considérons un tétraacide H_4Y , appelé acide éthylènediaminetétraacétique. Un logiciel de simulation nous donne les courbes de distribution ci-contre en fonction du pH.

1. Identifier à quoi correspondent chacune des courbes.



Exercice VIII.1 – Etude d'un tétra-acide (suite)

2. En déduire les valeurs des pK_{a_i} relatives aux couples mis en jeu.
3. Donner l'expression littérale du coefficient de distribution de HY^{3-} .
4. Y^{4-} donne des complexes avec de nombreux ions métalliques. Déterminer le pH à partir duquel le pourcentage de cet ion est supérieur à 90%. Pourrait-on retrouver ce résultat par le calcul ?

V pH de solution simples

V.1 Précision des mesures - Conséquences

Le pH se mesure de manière fiable avec un seul chiffre après la virgule dans le domaine des solutions diluées ($< 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Nous pouvons en effet calculer l'erreur commise sur la concentration en ions hydronium H_3O^+ déterminée à partir d'une valeur de pH. Sachant que :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\frac{\ln [H_3O^+]}{\ln 10} \implies 2,3pH = -\ln [H_3O^+]$$

en prenant la différentielle, on obtient : $\frac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2,3\Delta pH$ avec par exemple :

ΔpH	$\frac{\Delta [H_3O^+]}{[H_3O^+]}$
0,01	2,3%
0,05	11,5%
0,1	23%

Conséquence : si le pH est connu 0,05 près, la précision relative sur la concentration en $[H_3O^+]$ n'est que de 11,5%. Inversement, pour que le pH d'une solution soit connu à 0,05 unité près, il suffit que $[H_3O^+]$ soit connue à 11,5% près.

V.2 pH d'une solution d'acide fort

On dissout une concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure d'hydrogène $HCl(g)$ dans de l'eau. La réaction prépondérante (devant l'autoprotolyse de l'eau) est une réaction totale qui s'écrit :

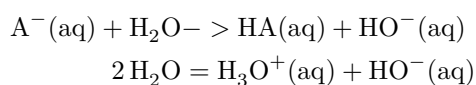
Equation de la réaction		$\text{HCl(g)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$			
état initial	0	C			
état intermédiaire	$x(t)$				
état final	$x_f =$	0		C	C

Par définition du pH on aura donc : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C = \text{p}C$

Validité de cette formule Cette relation reste valable tant que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, c'est-à-dire tant que $\text{pH} \leq 6,5$, soit $C \geq 10^{-6,5}$.

V.3 pH d'une solution de base forte

Dans le cas d'une solution de base forte A^- , de concentration C , le système réactionnel est le siège de deux réactions :



la première des deux étant totale.

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau (à condition de trouver à la fin $\text{pH} \geq 7,5$), la réaction prépondérante est :

Equation de la réaction		$\text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HA}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$			
état initial	0	C			
état intermédiaire	$x(t)$				
état final	$x_f =$	0		C	C

et donc : $[\text{HO}^-] = [\text{A}^-]_0 = C$, et comme on a toujours $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_e$, on en déduit que :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \underbrace{-\log K_e}_{=14} + \underbrace{\log [\text{HO}^-]}_{=C} \text{ soit } \boxed{\text{pH} = 14 + \log C = 14 - \text{p}C}.$$

On vérifie alors que le pH trouvé est bien supérieur à 7,5 et que l'hypothèse "on néglige l'autoprotolyse de l'eau" est bien vérifiée. Dans le cas contraire, on doit revenir à une équation du second degré à résoudre.

V.4 pH d'une solution d'acide faible

On dissout $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide méthanoïque HCOOH dans l'eau, $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$, la réaction prépondérante est alors :

Equation de la réaction		$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
état initial	0	C			
état intermédiaire	$x(t)$				
état final	$x_f =$	$C - h$		h	h

V.5 pH d'une solution de base faible

On peut montrer de la même manière que l'on obtient dans le cas d'une base faible la relation suivante :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C) = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a - \text{p}C)}$$

Condition de validité $\text{pH} \geq 7,5$ (autoprotolyse de l'eau négligeable) et $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ (pH trouvé dans le domaine de majorité de la base).