

- Equilibres acido-basiques en solution aqueuse -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> - Couple acide-base. - Constante d'acidité K_a d'un couple, constantes d'acidité des deux couples acide-base de l'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître un couple acide-base. - Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.
<ul style="list-style-type: none"> - pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation. - Application aux acides aminés, point isoélectrique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance. (Capacité numérique) Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, et déterminer la valeur du point isoélectrique d'un acide aminé.
<ul style="list-style-type: none"> - Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation. - Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermo-dynamique d'équilibre.
<ul style="list-style-type: none"> - Mise en solution et réaction d'un acide ou d'une base dans l'eau, modèle des acides et bases forts, des acides et bases faibles. - Exemples usuels d'acides et de bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, éthanoïque, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac. 	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base à partir d'informations fournies (pH d'une solution de concentration donnée, espèces présentes dans l'état final, constante d'acidité K_a). - Citer l'influence de la constante d'acidité K_a et de la concentration de l'acide ou de la base sur le taux d'avancement de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.
<ul style="list-style-type: none"> - Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système. 	<ul style="list-style-type: none"> - Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse. - Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires. - Déterminer la composition du système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'hypothèses adaptées. - (TP) Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.
<ul style="list-style-type: none"> - Solutions tampons. 	<ul style="list-style-type: none"> - Citer les propriétés d'une solution tampon et les relier à sa composition. - Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques et géologiques.

I- Théorie de Brönsted des acides et des bases (1923)

ACIDE de Brönsted, BASE de Brönsted

- Un **ACIDE de Brönsted** est une *espèce chimique capable de perdre un (ou plusieurs) proton(s) H^+*
- Une **BASE de Brönsted** est une *espèce chimique capable de gagner un (ou plusieurs) proton(s) H^+*

🔗 Application 1 :

- **CH_3COOH** est un acide : en quelle espèce chimique est-il susceptible de se transformer ?

L'**acide éthanoïque** se transformera en **CH_3COO^-** (**ion éthanoate**)

- **NH_3** est une base : en quelle espèce chimique est-elle susceptible de se transformer ?

L'**ammoniaque** se transformera en **NH_4^+** (**ion ammonium**)

- **H_3PO_4** est un triacide : en quelles espèces chimiques est-il susceptible de se transformer ? L'**acide phosphorique** se transformera en **$H_2PO_4^-$** puis en **HPO_4^{2-}** et

enfin en **PO_4^{3-}** (**ion phosphate**)

- **CO_3^{2-}** est une dibase : en quelles espèces chimiques est-elle susceptible de se transformer ? L'**ion carbonate** se transformera en **HCO_3^-** (**ion hydrogénocarbonate**) puis en **H_2CO_3** , identique à **$CO_2 + H_2O$** (**dioxyde de carbone aqueux**)

- H_3PO_4 est un triacide : en quelles espèces chimiques est-il susceptible de se transformer ? L'**acide phosphorique** se transformera en H_2PO_4^- puis en HPO_4^{2-} et enfin en PO_4^{3-} (**ion phosphate**)
- CO_3^{2-} est une dibase : en quelles espèces chimiques est-elle susceptible de se transformer ? L'**ion carbonate** se transformera en HCO_3^- (**ion hydrogénocarbonate**) puis en H_2CO_3 , identique à $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (**dioxyde de carbone aqueux**)

COUPLE Acide/Base

☛ Quand un acide perd un proton, il se transforme en sa **base conjuguée** et inversement, quand une base gagne un proton, elle se transforme en son **acide conjugué**. Si on note **AH** l'acide et **A⁻** sa base conjuguée, l'écriture **AH / A⁻** est appelée **COUPLE Acide/Base**.

☞ **Application 2** : Quels sont les différents couples acide/base associés aux espèces chimiques de l'Application 1.



🦋 **Application 2** : Quels sont les différents couples acide/base associés aux espèces chimiques de l'Application 1.



Espèce AMPHOTERE

☛ Certaines espèces chimiques ont la **particularité d'intervenir dans deux couples Acide/Base différents** ; dans le premier, en tant qu'acide, et dans le second, en tant que base. On dit de cette espèce qu'elle est AMPHOTERE (adjectif) ou que c'est UN AMPHOLYTE (nom commun).

🦋 **Application 3** :

- L'eau est une espèce amphotère. Ecrire les deux couples acide/base mis en jeu.



- Quels sont les espèces amphotères parmi celles écrites dans l'Application 2.



Application 3 :

- L'eau est une espèce amphotère. Ecrire les deux couples acide/base mis en jeu.



- Quels sont les espèces amphotères parmi celles écrites dans l'Application 2.

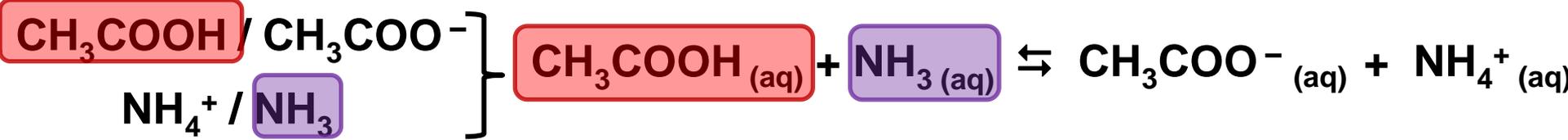


REACTION acido-basique

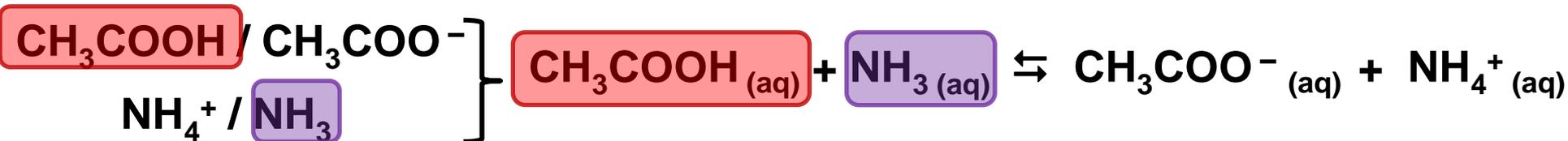
Une **REACTION acido-basique** est une réaction chimique au cours de laquelle l'acide A_1H d'un couple $\text{A}_1\text{H} / \text{A}_1^-$ cède un proton H^+ à la base A_2^- d'un couple $\text{A}_2\text{H} / \text{A}_2^-$.

Equation chimique : $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$.

Application 4 : Ecrire l'équation chimique relative à la transformation chimique se produisant entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.

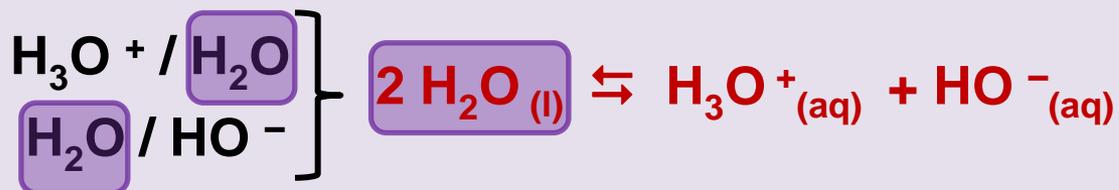


➤ **Application 4** : Ecrire l'équation chimique relative à la transformation chimique se produisant entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.



AUTOPROTOLYSE de l'eau

• L'autoprotolyse de l'eau est une réaction chimique particulière se produisant dans n'importe quelle solution aqueuse. L'eau étant une espèce amphotère, certaines molécules d'eau (acides de Brønsted) peuvent perdre un proton H^+ qui sera récupéré par d'autres molécules d'eau (base de Brønsted) selon l'équation chimique :



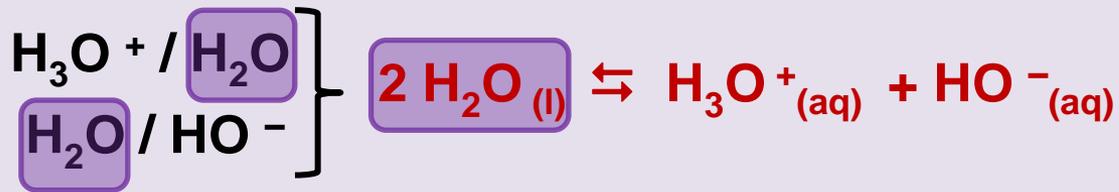
Constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F \times [\text{HO}^-]_F}{(\text{C}^\circ)^2}$$

Grandeurs associés : $\text{p}K_e = -\log(K_e)$
 $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

« Produit ionique de l'eau »
 A 25 °C, $K_e = 10^{-14}$

AUTOPROTOLYSE de l'eau



Grandeurs associés : $\text{p}K_e = -\log(K_e)$
 $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

Constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F \times [\text{HO}^-]_F}{(\text{C}^\circ)^2}$$

« Produit ionique de l'eau »

A 25 °C, $K_e = 10^{-14}$

II- Classification des acides et des bases

1) Force des acides et des bases

a/ Acides forts & bases fortes

Base INDIFFERENTE

(incapable de capter des protons)

Acide FORT

☛ Un **acide fort** est un acide qui réagit totalement avec l'eau selon l'équation :



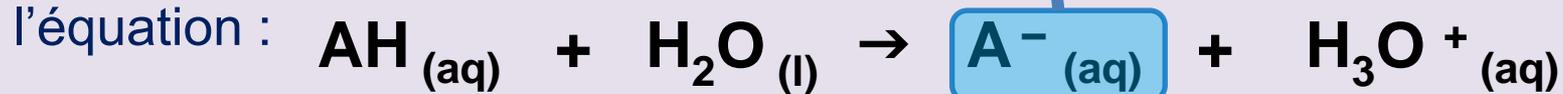
Propriété : Une solution d'acide fort à la concentration molaire **C** contient des ions H_3O^+ à la concentration molaire **C**.

a/ Acides forts & bases fortes Base INDIFFERENTE

(incapable de capter des protons)

Acide FORT

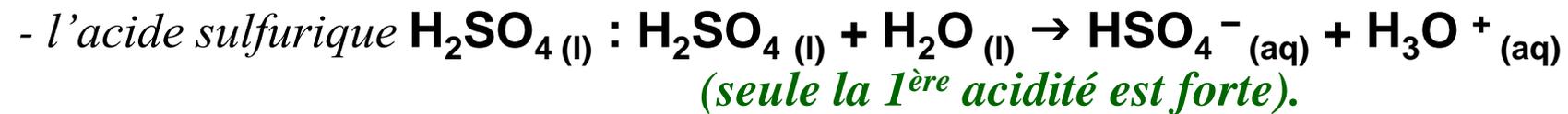
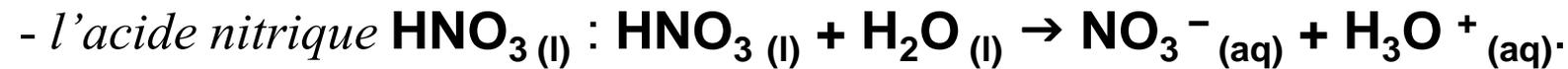
☛ Un **acide fort** est un acide qui réagit totalement avec l'eau selon



Propriété : Une solution d'acide fort à la concentration molaire C contient des ions H_3O^{+} à la concentration molaire C.

Exemples :

Solution d'acide chlorhydrique

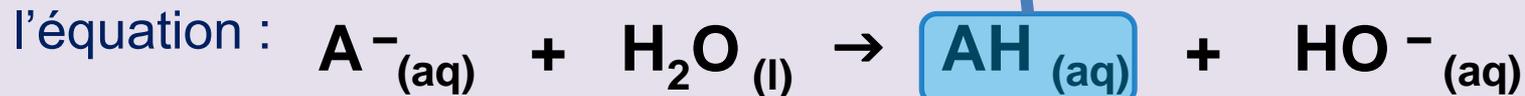


Acide INDIFFERENT

(incapable de perdre des protons)

Base FORTE

☛ Une **base forte** est une base qui réagit totalement avec l'eau selon



Acide **INDIFFERENT**
(incapable de perdre des protons)

Base **FORTE**

☛ Une **base forte** est une base qui **réagit totalement avec l'eau** selon l'équation : $A^{-} (aq) + H_2O (l) \rightarrow AH (aq) + HO^{-} (aq)$

Propriété : Une solution de base forte à la concentration molaire **C** contient des **ions HO⁻ à la concentration molaire C**.

Exemples :

- l'ion amidure $NH_2^{-} (aq)$: $NH_2^{-} (aq) + H_2O (l) \rightarrow NH_3 (aq) + HO^{-} (aq)$.

- l'ion éthanolate $C_2H_5O^{-} (aq)$: $C_2H_5O^{-} (aq) + H_2O (l) \rightarrow C_2H_5OH (aq) + HO^{-} (aq)$.



Les solutions de **soude** ($Na^{+} (aq)$, $HO^{-} (aq)$) et de **potasse** ($K^{+} (aq)$, $HO^{-} (aq)$) sont des solutions de bases fortes couramment utilisées en chimie.

b/ Acides faibles & bases faibles

Acide **FAIBLE**

☛ Un **acide faible** est un acide qui **réagit partiellement avec l'eau** selon l'équation : $AH (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons A^{-} (aq) + H_3O^{+} (aq)$

b/ Acides faibles & bases faibles

Acide FAIBLE

☛ Un **acide faible** est un acide qui réagit partiellement avec l'eau selon l'équation : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$

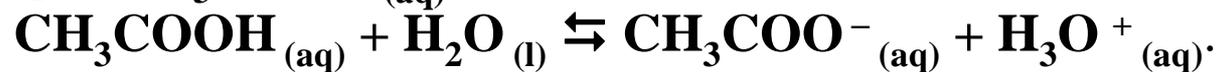
Constante d'équilibre = Constante d'acidité :

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

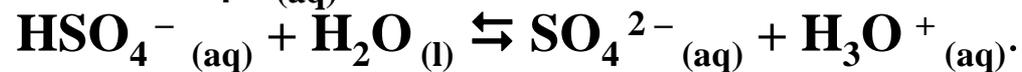
Grandeurs associés : $\text{p}K_a = -\log(K_a)$; $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$

Exemples :

- l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$:



- l'ion hydrogénéosulfate $\text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$:



- l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$:



- le dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_2(\text{aq})$:



- l'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})$:



b/ Acides faibles & bases faibles

Acide FAIBLE

☛ Un **acide faible** est un acide qui **réagit partiellement avec l'eau** selon l'équation : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$

Constante d'équilibre = Constante d'acidité :

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

Grandeurs associés : $\text{p}K_a = -\log(K_a)$; $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$

➔ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en acide faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

Nom de l'acide faible	K_A	$\text{p}K_A$	τ_F
Acide chloreux HClO_2	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,9	65,7 %
Acide éthanoïque	$2,51 \cdot 10^{-5}$	4,6	4,9 %
Ion ammonium	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	0,03 %

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en acide faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom de l'acide faible	K_A	pK_A	τ_F
Acide chloreux HClO_2	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,9	65,7 %
Acide éthanoïque	$2,51 \cdot 10^{-5}$	4,6	4,9 %
Ion ammonium	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	0,03 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté variables à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	4,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	14,6 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	39,1 %

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en acide faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

Nom de l'acide faible	K_A	pK_A	τ_F
Acide chloreux HClO_2	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,9	65,7 %
Acide éthanoïque	$2,51 \cdot 10^{-5}$	4,6	4,9 %
Ion ammonium	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	0,03 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté variables à 25°C

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	4,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	14,6 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	39,1 %

Propriété : **Les acides faibles les plus « forts »** sont ceux qui ont les **pK_A les plus faibles**.

Plus un acide est **dilué**, plus sa **réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct** (loi de la dilution d'OSTWALD).

Base FAIBLE

☛ Une **base faible** est une base qui **réagit partiellement avec l'eau** selon l'équation :
$$\text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$$

Exemples :

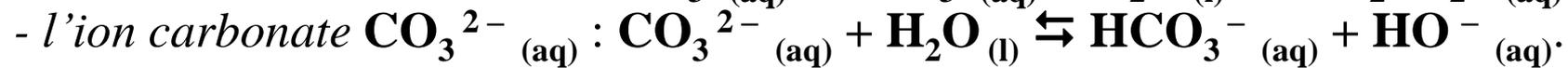
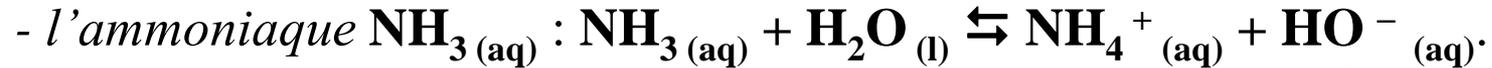
- l'ammoniaque $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$: $\text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

- l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$: $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

- l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$: $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

☛ Une **base faible** est une base qui réagit partiellement avec l'eau selon l'équation : $A^{-}(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons AH(\text{aq}) + HO^{-}(\text{aq})$

Exemples :



➔ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en base faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom de la base faible	K_A	pK_A	τ_F
Ion hydrogénocarbonate	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5	0,18 %
Ammoniaque	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	3,9 %
Ion carbonate	$5,03 \cdot 10^{-11}$	10,3	13,2 %

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en base faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom de la base faible	K_A	pK_A	τ_F
Ion hydrogénocarbonate	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5	0,18 %
Ammoniaque	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	3,9 %
Ion carbonate	$5,03 \cdot 10^{-11}$	10,3	13,2 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'ammoniaque de concentration molaire en soluté apporté variables à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	3,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	11,8 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	32,6 %

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en base faible

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom de la base faible	K_A	$\text{p}K_A$	τ_F
Ion hydrogénocarbonate	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5	0,18 %
Ammoniaque	$6,31 \cdot 10^{-10}$	9,2	3,9 %
Ion carbonate	$5,03 \cdot 10^{-11}$	10,3	13,2 %

Valeur du taux d'avancement final τ_F pour des solutions d'ammoniaque de concentration molaire en soluté apporté variables à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	3,9 %
$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	11,8 %
$C_3 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	32,6 %

Propriété : Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les $\text{p}K_A$ les plus forts.

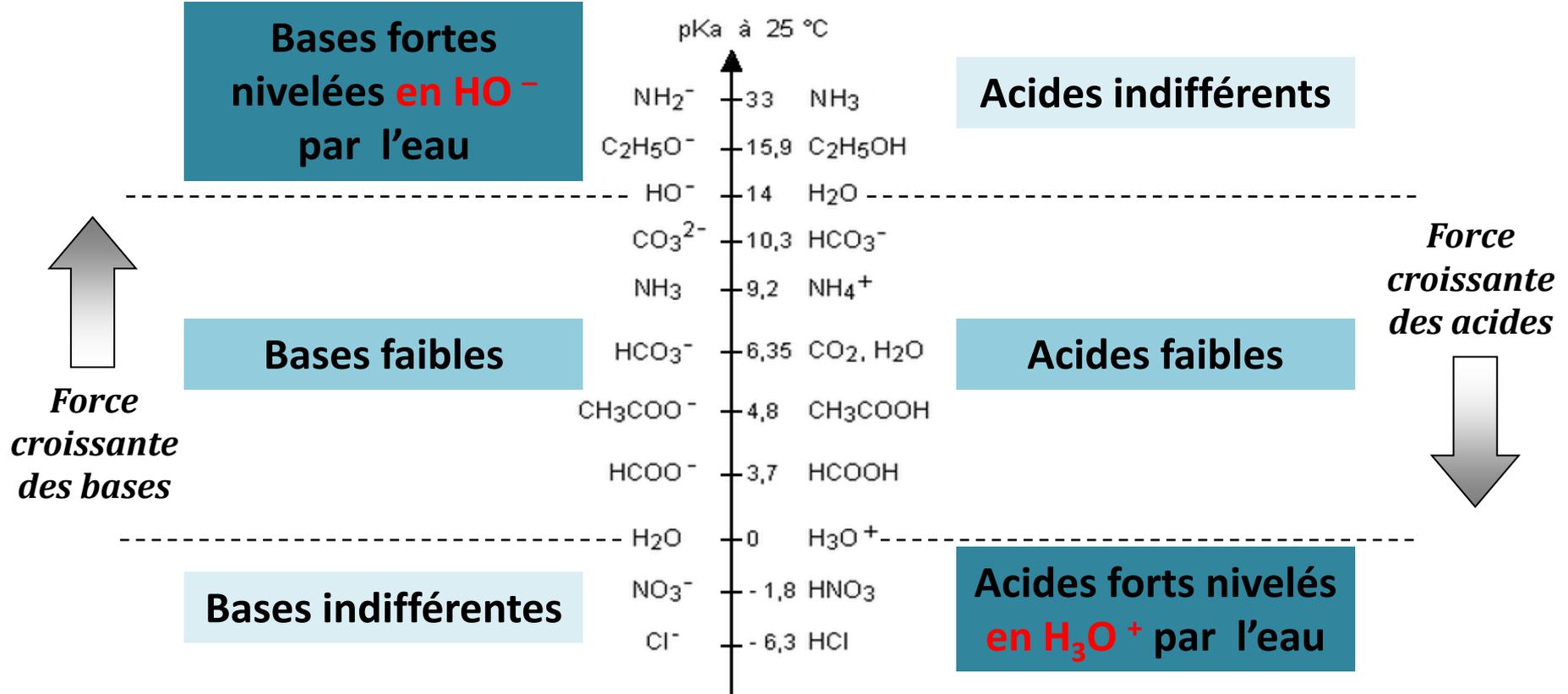
Plus une base est diluée, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct (loi de la dilution d'OSTWALD).

→ Evolution du taux d'avancement final en fonction de K_A et de la concentration initiale en base faible

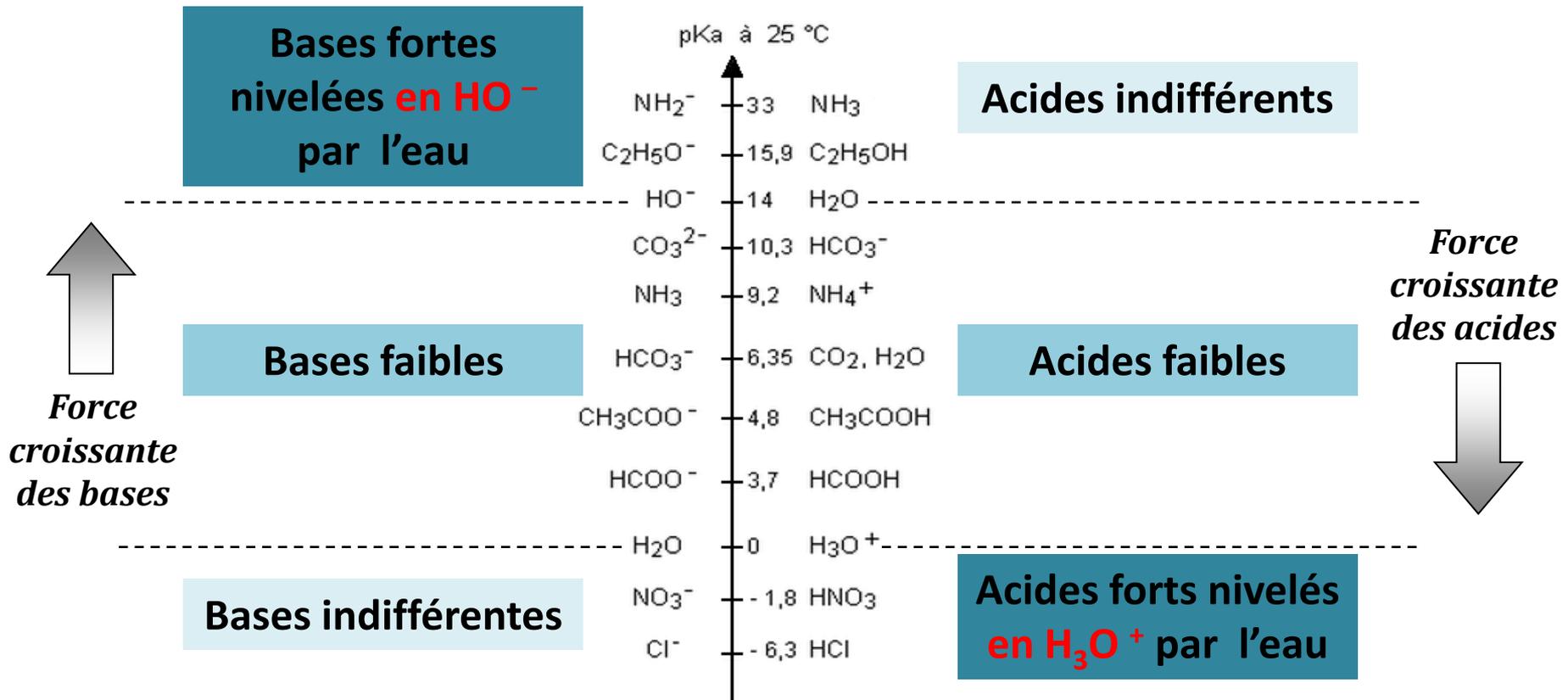
Propriété : Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les pK_A les plus forts.

Plus une base est diluée, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct (loi de la dilution d'OSTWALD).

2) Classification sur une échelle d'acidité :



2) Classification sur une échelle d'acidité :



III- Répartition des espèces acido-basiques selon le pH

1) Définition du pH d'une solution aqueuse

Pour des solutions diluées : $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)_F \Leftrightarrow \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ}$

Annotations: mol.L^{-1} (pointing to $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$), 1 mol.L^{-1} (pointing to C°), and \emptyset (pointing to the activity symbol).

III- Répartition des espèces acido-basiques selon le pH

1) Définition du pH d'une solution aqueuse

Pour des solutions diluées : $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)_F \Leftrightarrow \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ}$

Formule associée : $[\text{H}_3\text{O}^+]_F = C^\circ \times 10^{-\text{pH}}$

Annotations : mol.L^{-1} (pointant vers $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$), 1 mol.L^{-1} (pointant vers C°), \emptyset (pointant vers $a(\text{H}_3\text{O}^+)_F$)

Le pH dépend donc de la concentration molaire en ion oxonium H_3O^+ de la solution. Selon sa valeur, on pourra alors dire qu'une solution est acide, basique ou neutre. Par exemple, **à 25 °C**, une solution sera :

- ACIDE si : $[\text{H}_3\text{O}^+]_F > [\text{HO}^-]_F \Rightarrow \text{pH} < 7$
- NEUTRE si : $[\text{H}_3\text{O}^+]_F = [\text{HO}^-]_F \Rightarrow \text{pH} = 7$
- BASIQUE si : $[\text{H}_3\text{O}^+]_F < [\text{HO}^-]_F \Rightarrow \text{pH} > 7$



L'estimation du pH d'une solution aqueuse peut se faire en utilisant du papier-pH mais une mesure précise nécessite l'utilisation d'un pH-mètre

Par exemple, à 25 °C, une solution sera :

- ACIDE si : $[H_3O^+]_F > [HO^-]_F \rightarrow \underline{pH < 7}$
- NEUTRE si : $[H_3O^+]_F = [HO^-]_F \rightarrow \underline{pH = 7}$
- BASIQUE si : $[H_3O^+]_F < [HO^-]_F \rightarrow \underline{pH > 7}$

2) Diagramme de PREDOMINANCE d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

$$K_a = \frac{[A^-]_F \times [H_3O^+]_F}{[AH]_F \times C^\circ} \Leftrightarrow \overset{pK_a}{-\log K_a} = -\log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F} - \log \frac{[H_3O^+]_F}{C^\circ}$$
$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F}$$

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Leftrightarrow \underline{pH < pK_a}$$

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Leftrightarrow \underline{pH > pK_a}$$

Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH

2) Diagramme de PREDOMINANCE d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

$$K_a = \frac{[A^-]_F \times [H_3O^+]_F}{[AH]_F \times C^\circ} \Leftrightarrow \boxed{-\log K_a} = -\log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F} \boxed{-\log \frac{[H_3O^+]_F}{C^\circ}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{pH} = \boxed{pKa} + \log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F}$$

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Leftrightarrow \underline{pH < pK_a}$$

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Leftrightarrow \underline{pH > pK_a}$$

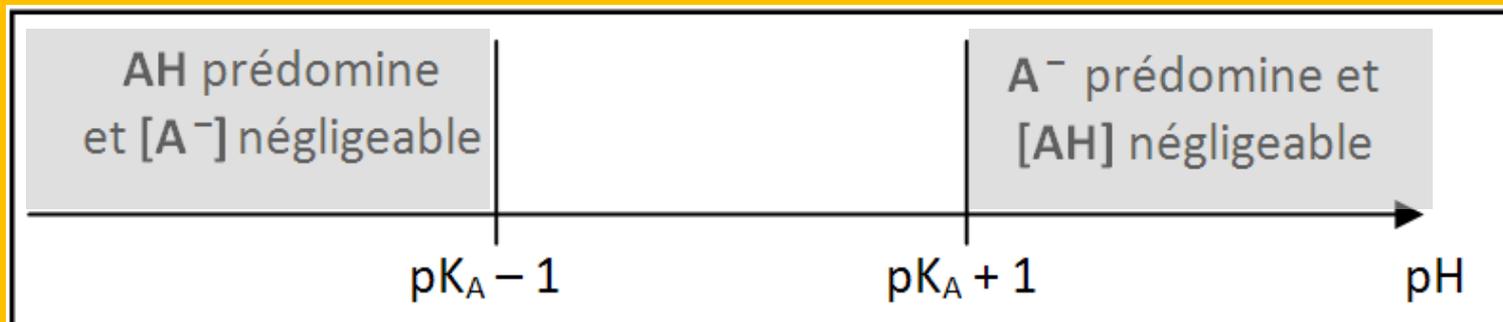
Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH



Il existe des **diagrammes de prédominance à 10 %** comme ci-dessous :



2) Diagramme de PREDOMINANCE d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

$$K_a = \frac{[A^-]_F \times [H_3O^+]_F}{[AH]_F \times C^\circ} \Leftrightarrow \overset{\text{p}K_a}{-\log K_a} = -\log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F} - \log \frac{[H_3O^+]_F}{C^\circ} \overset{\text{pH}}{}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]_F}{[AH]_F}$$

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_a$$

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a$$

Domaine de prédominance de AH

Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH

➤ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple CH₃COOH / CH₃COO⁻ qui est un monoacide caractérisé par pK_A = 4,6.

DP de CH₃COOH

DP de CH₃COO⁻

4,6

pH

2) Diagramme de PREDOMINANCE d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

♦ AH prédomine sur A^- si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Leftrightarrow \text{pH} < \text{pK}_a$$

Domaine de prédominance de AH

♦ A^- prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Leftrightarrow \text{pH} > \text{pK}_a$$

Domaine de prédominance de A^-

pK_a

pH

✎ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_A = 4,6$) puis celui de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui est un diacide caractérisé par deux valeurs de pK_A ($\text{pK}_{A1} = 1,2$; $\text{pK}_{A2} = 4,3$).

DP de CH_3COOH

DP de CH_3COO^-

4,6

pH

✎ Application 5-bis : Dessiner le diagramme de prédominance de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui est un diacide avec deux valeurs de pK_A ($\text{pK}_{A1} = 1,2$; $\text{pK}_{A2} = 4,3$).

DP de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

DP de HC_2O_4^-

DP de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1,2

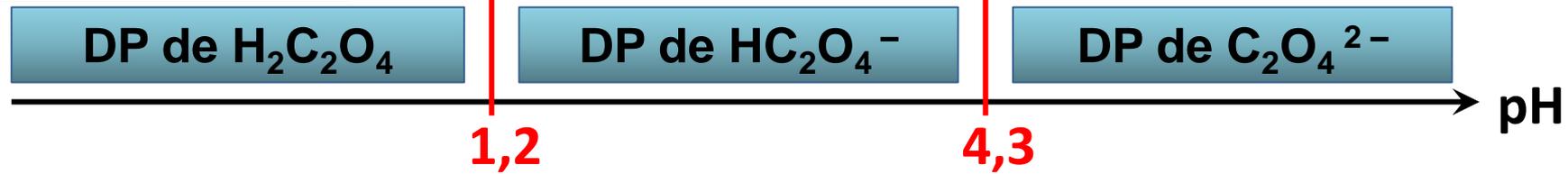
4,3

pH

🔗 Application 5 :

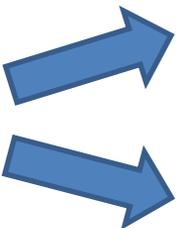


🔗 Application 5-bis :



b/ Application aux acides aminés

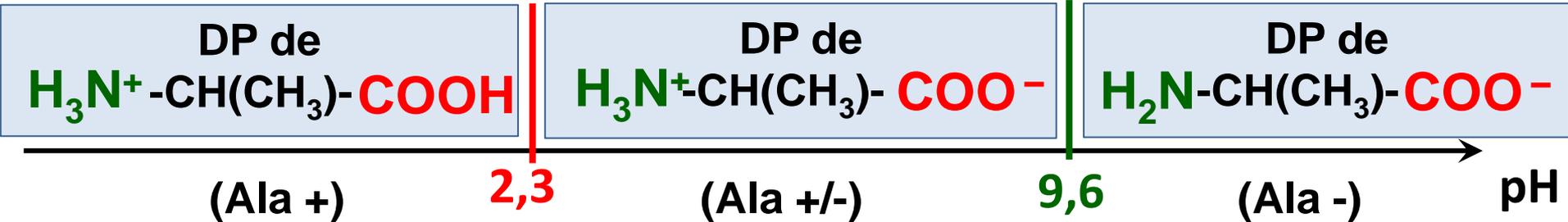
groupes **CARBOXYLE** et **AMINO** ayant des propriétés acido-basiques



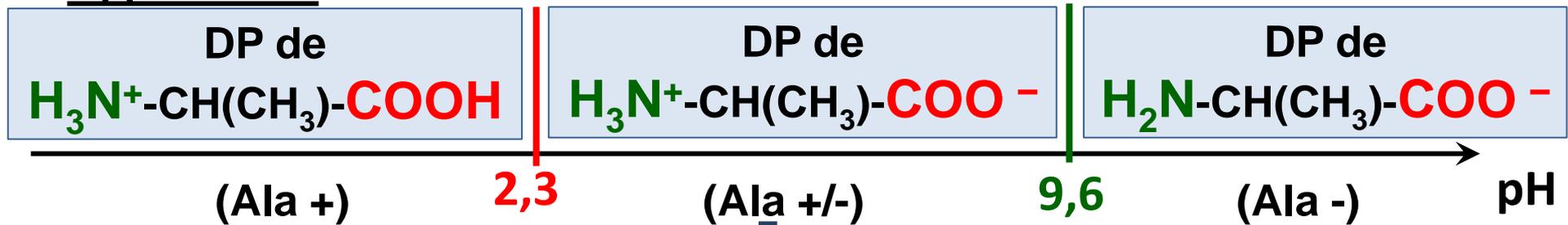
groupe **CARBOXYLE** = acide faible
 $pK_A (RCOOH / RCOO^-) \approx 1-4$

groupe **AMINO** = base faible
 $pK_A (RNH_3^+ / RNH_2) \approx 8-11$

🔗 Application 6 : Dessiner le diagramme de prédominance de l'alanine de formule $H_2N-CH(CH_3)-COOH$ dont les pK_A valent respectivement 2,3 et 9,6.



Application 6 :



Forme ZWITTERION (espèce possédant des charges mais globalement neutre)

3) Diagramme de DISTRIBUTION d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

But = connaître les proportions exactes d'un acide et de sa base conjuguée pour une solution de pH donné

$$\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}}$$

$$\text{Or, } K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \times C^\circ}$$

$$\text{donc } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_A \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_A} \times C^\circ}{10^{-pH} \times C^\circ} = 10^{pH-pK_A}$$

3) Diagramme de DISTRIBUTION d'un couple Acide/Base

a/ Principe de construction

$$\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}}$$

$$\text{Or, } K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \times C^\circ}$$

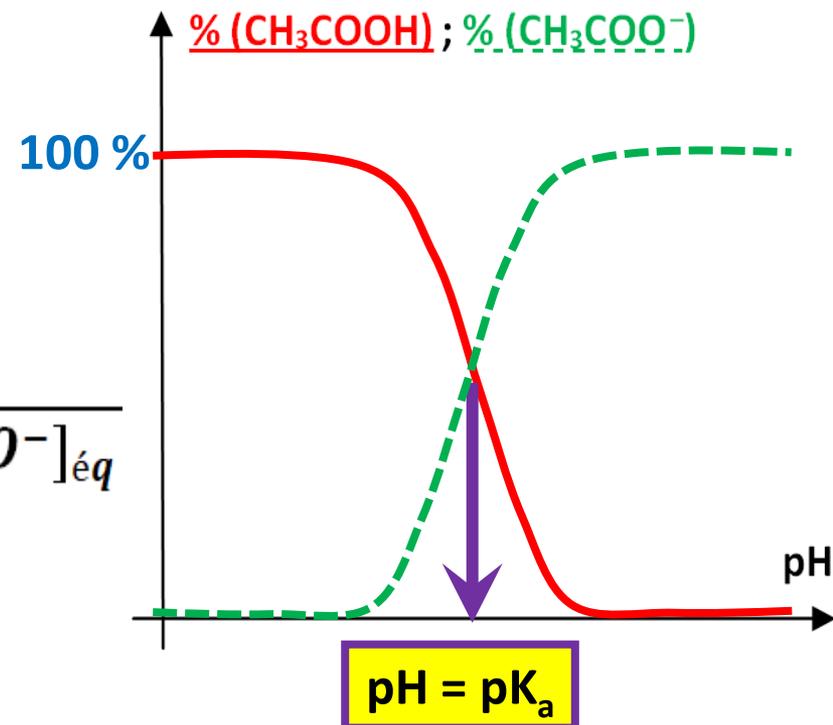
$$\text{donc } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_A \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_A} \times C^\circ}{10^{-pH} \times C^\circ} = 10^{pH-pK_A}$$

$$\%(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}}$$

De même :

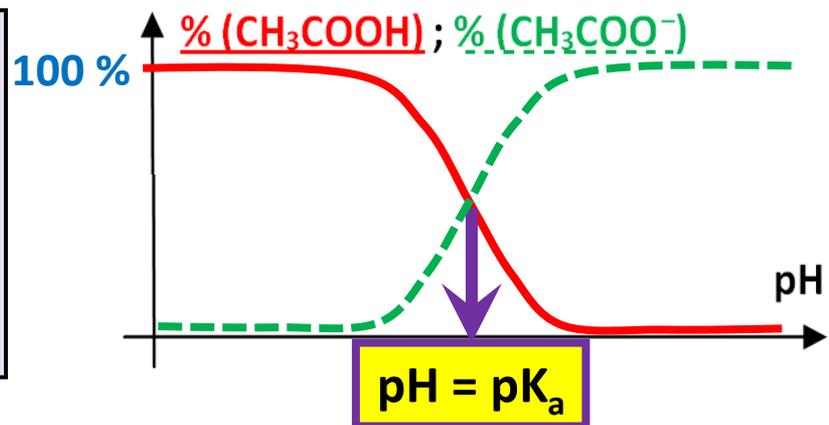
$$\%(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$\%(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{pH-pK_A}}{1 + 10^{pH-pK_A}}$$

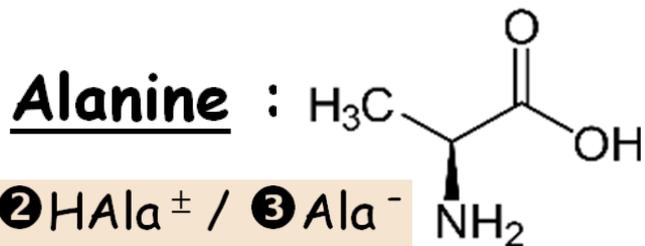


Quelle grandeur peut-on relever ?

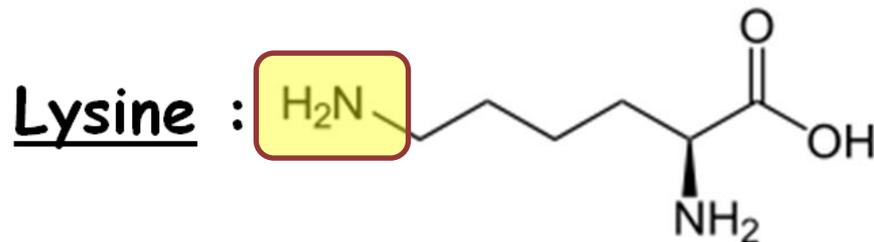
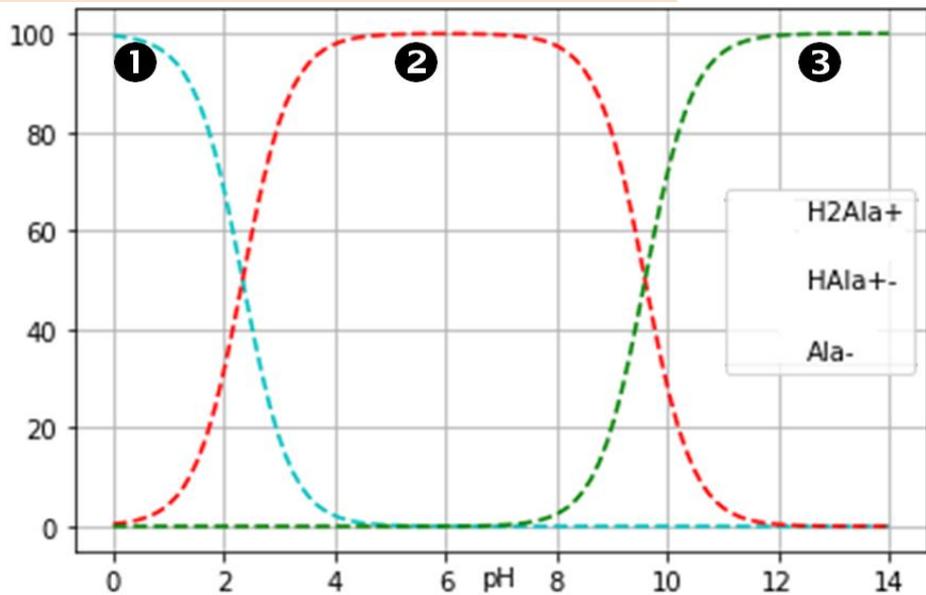
On détermine **la valeur du pK_A** d'un couple AH / A^- en repérant la valeur de **l'abscisse du point de croisement entre les courbes représentatives de AH et de A^-** .



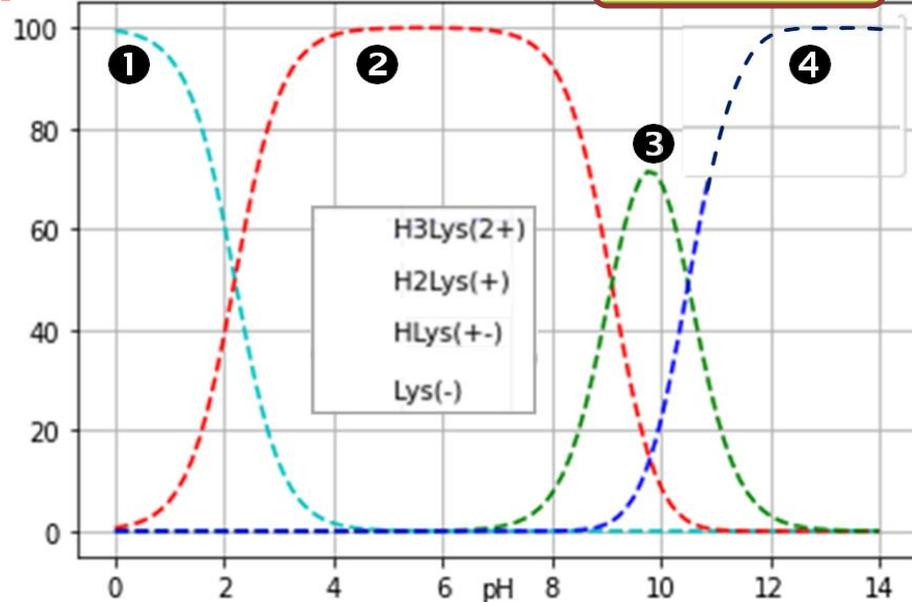
b/ Application aux acides aminés



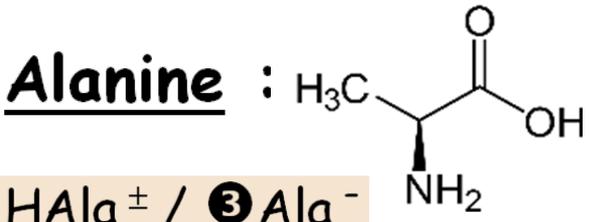
① H_2Ala^+ / ② $HAla^\pm$ / ③ Ala^-
 $pK_{A1} = 2,3$; $pK_{A2} = 9,6$



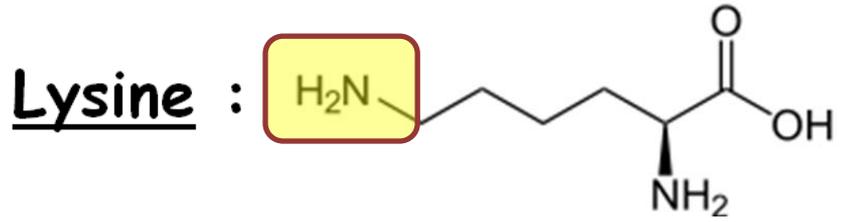
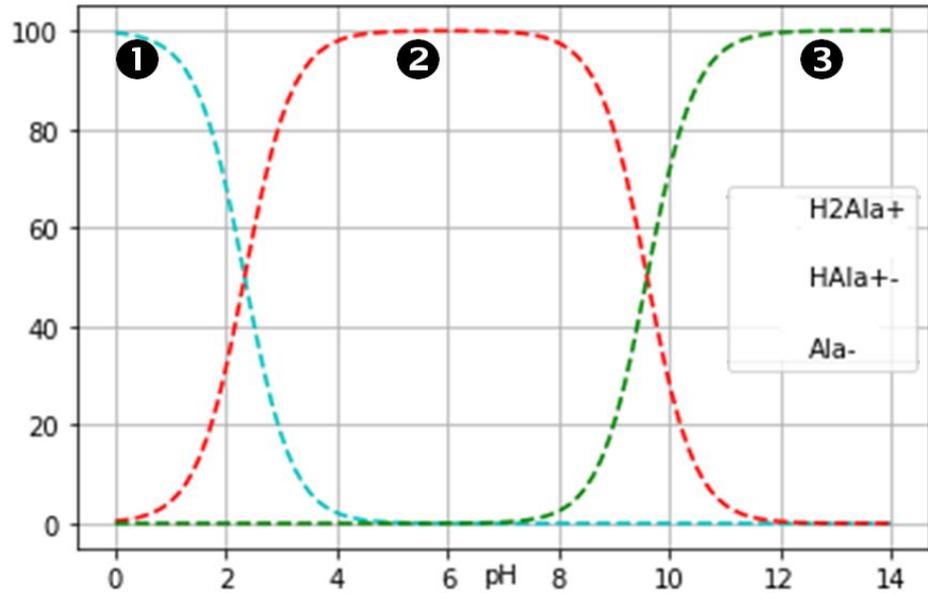
① H_3Lys^{2+} / ② H_2Lys^+ / ③ $HLys^\pm$ / ④ Lys^-
 $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,1$; $pK_{A(R)} = 10,5$



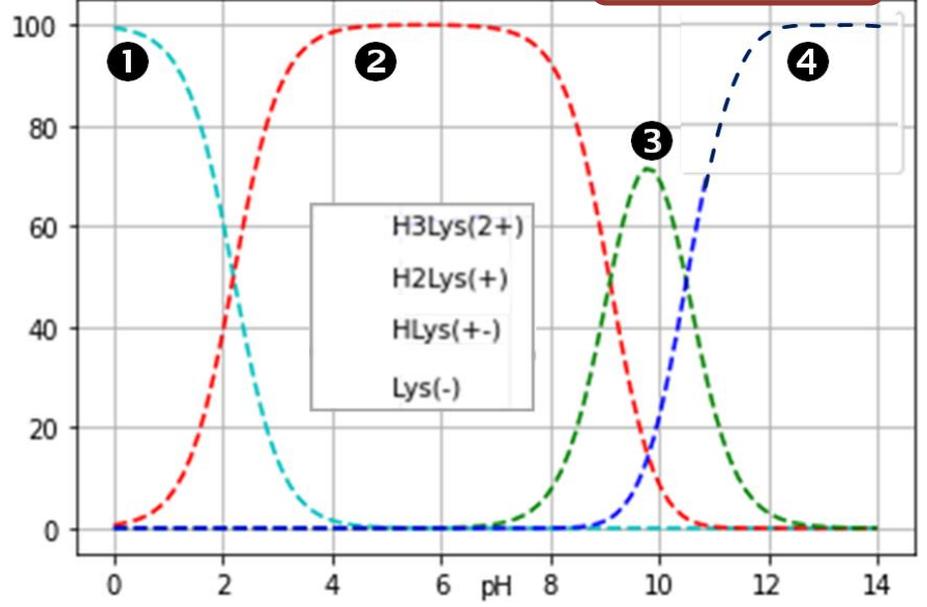
b/ Application aux acides aminés



① H_2Ala^+ / ② $HAla^\pm$ / ③ Ala^-
 $pK_{A1} = 2,3$; $pK_{A2} = 9,6$



① H_3Lys^{2+} / ② H_2Lys^+ / ③ $HLys^\pm$ / ④ Lys^-
 $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,1$; $pK_{A(R)} = 10,5$

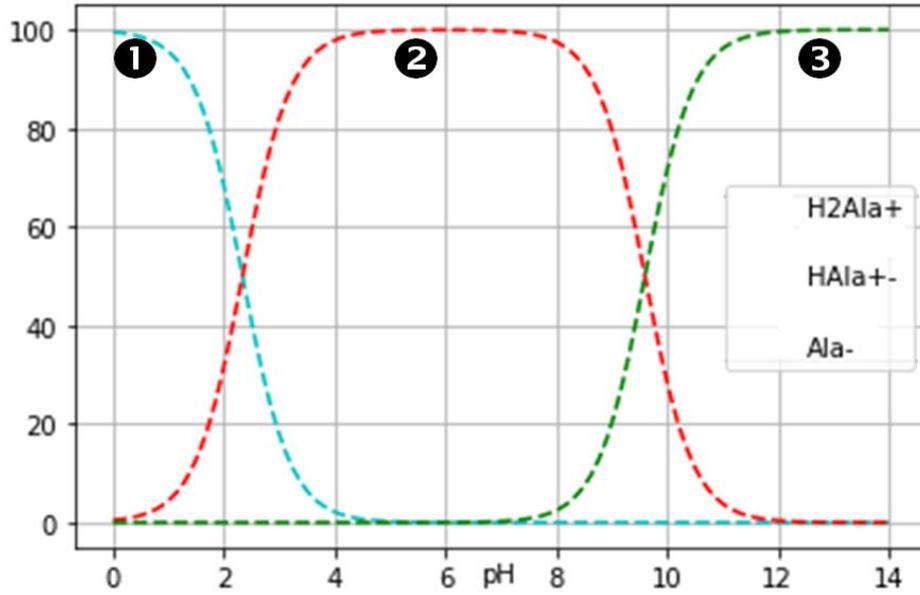


La charge globale que portent les acides aminés diffère donc :

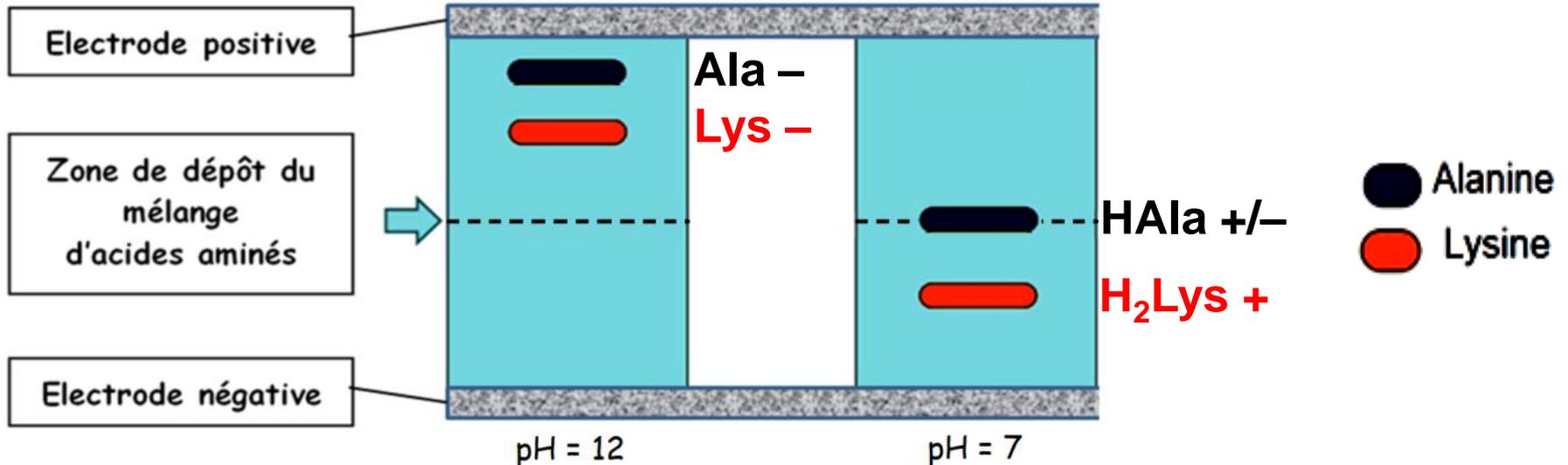
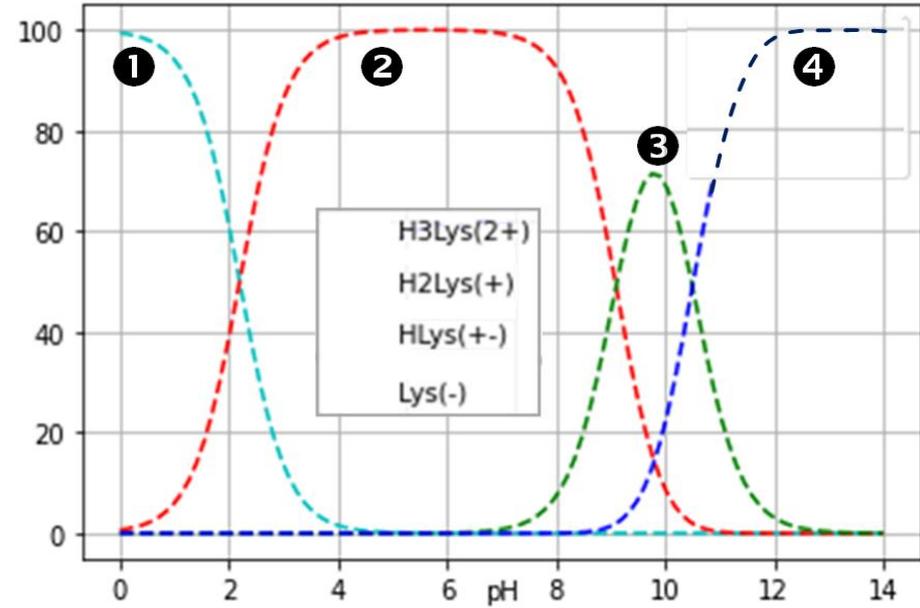
- selon le pH pour un acide aminé donné ;
- selon l'acide aminé considéré pour un pH donné .

Application = l'ELECTROPHORESE

① H_2Ala^+ / ② $HAla^\pm$ / ③ Ala^-

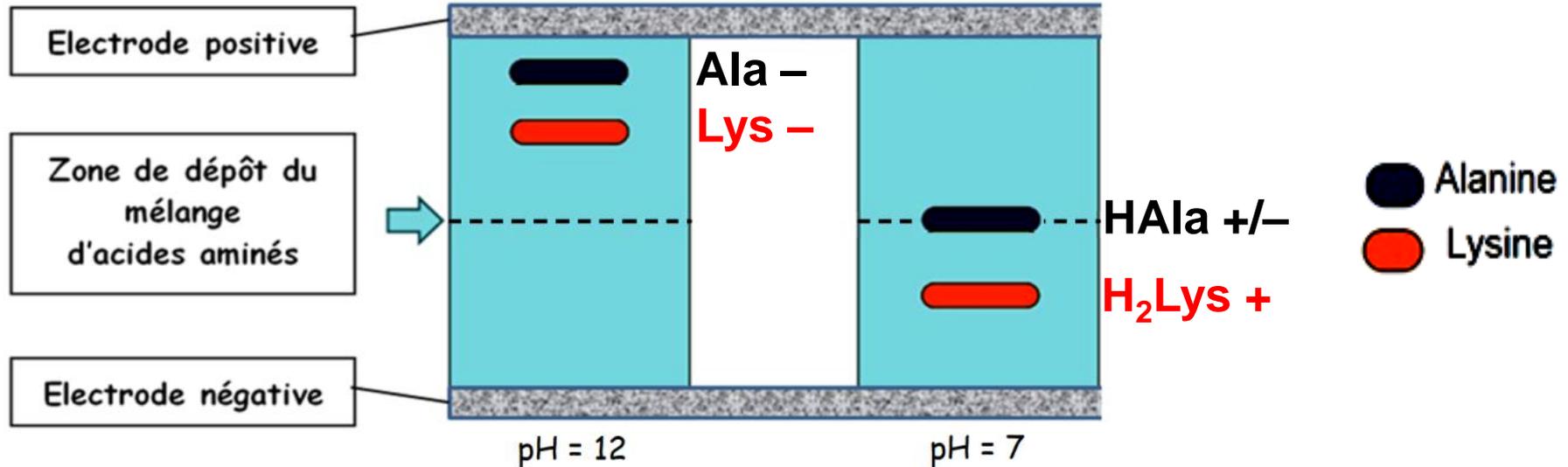


① H_3Lys^{2+} / ② H_2Lys^+ / ③ $HLys^\pm$ / ④ Lys^-



🔗 **Application 7** : Interpréter les résultats d'électrophorèse ci-dessus.

Application = l'ELECTROPHORESE



Application 7 : Interpréter les résultats d'électrophorèse ci-dessus.

Les acides aminés chargés **positivement** se déplacent **vers l'électrode négative**, ceux chargés **négativement** vers **l'électrode positive** et ceux qui sont sous leur **forme zwitterion** ne se déplacent pas.

Les tables de données concernant les acides aminés mentionnent un pH particulier appelé « **point ISOELECTRIQUE** » :

Définition : Le **point isoélectrique pI** d'un acide aminé est **le pH pour lequel cet acide aminé est immobile** quand il est soumis à un champ électrique.

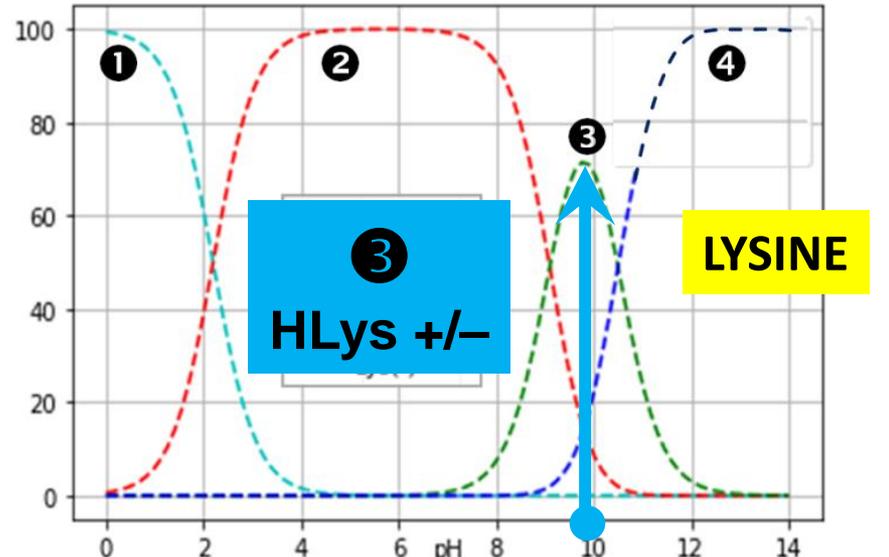
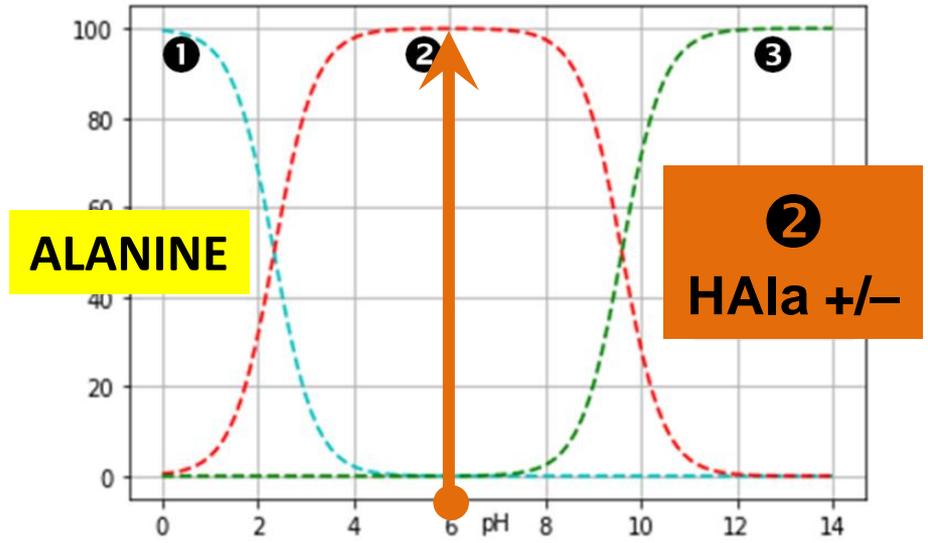
🦋 **Application 7** : Interpréter les résultats d'électrophorèse ci-dessus.

Les acides aminés chargés **positivement** se déplacent **vers l'électrode négative**, ceux chargés **négativement** vers **l'électrode positive** et ceux qui sont sous leur **forme zwitterion** ne se déplacent pas.

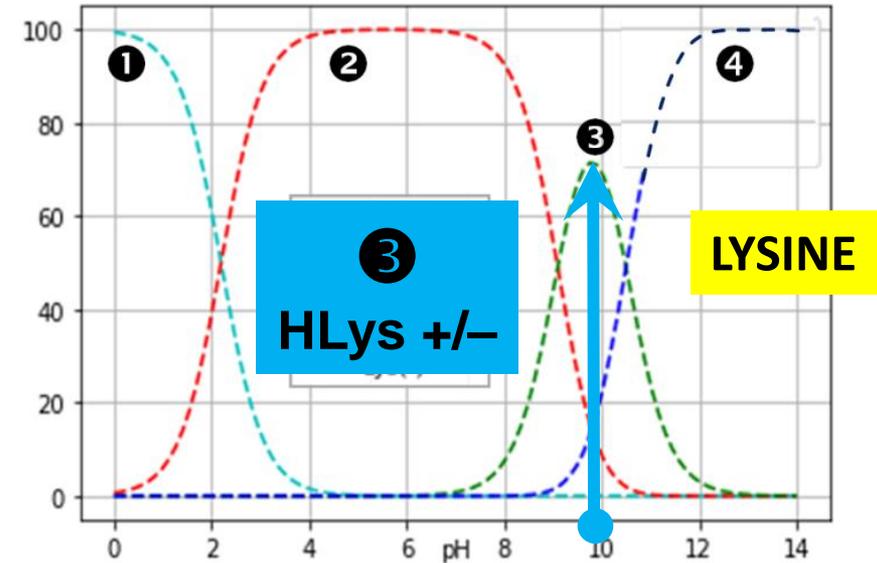
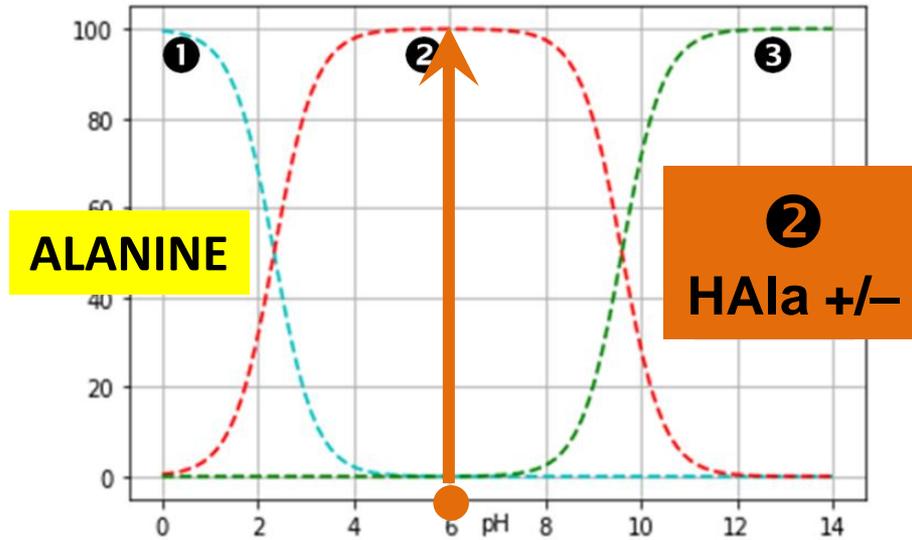
Les tables de données concernant les acides aminés mentionnent un pH particulier appelé « **point ISOELECTRIQUE** » :

Définition : Le **point isoélectrique pI** d'un acide aminé est **le pH pour lequel cet acide aminé est immobile** quand il est soumis à un champ électrique.

🦋 **Application 8** : le point isoélectrique de l'**alanine** et de la **lysine** valent respectivement **6,0** et **9,7**. Repérer ces valeurs sur les diagrammes de distribution et expliquer qualitativement où se situent ces pH particuliers.



🔗 **Application 8** : le point isoélectrique de l'*alanine* et de la *lysine* valent respectivement **6,0** et **9,7**. Repérer ces valeurs sur les diagrammes de distribution et expliquer qualitativement où se situent ces pH particuliers.



C'est le pH pour lequel le zwitterion a sa proportion maximale.

On peut montrer que
$$pI = \frac{1}{2} \times (pKa + pKa')$$

avec **pKa** et **pKa'** les **pKa** des deux couples où le zwitterion intervient

🔗 **Application 9** : Dans quel sens se déplacent les acides aminés :

- si $pH < pI$? Vers la borne - (car ils sont chargés +)
- si $pH > pI$? Vers la borne + (car ils sont chargés -)
- si $pH \approx pI$? Ils ne bougent pas

🔗 Application 8 :

C'est le pH pour lequel le zwitterion a sa proportion maximale.

On peut montrer que

$$pI = \frac{1}{2} \times (pK_a + pK_a')$$

avec pK_a et pK_a' les pK_a des deux couples où le zwitterion intervient

🔗 Application 9 : Dans quel sens se déplacent les acides aminés :

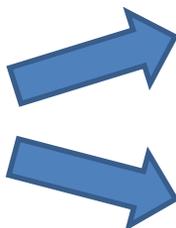
- si $pH < pI$? Vers la borne - (car ils sont chargés +)
- si $pH > pI$? Vers la borne + (car ils sont chargés -)
- si $pH \approx pI$? Ils ne bougent pas

IV- Composition d'un état final

1) Aspect qualitatif

a/ Utilisation des diagrammes de prédominance

On mélange un acide et
une base ...
Y a-t-il réaction ?



Le DP de l'acide et DP de la base ont
une ZONE COMMUNE
Pas de réaction

Le DP de l'acide et DP de la base
n'ont pas de ZONE COMMUNE
Réaction

🦋 Application 9 : Dans quel sens se déplacent les acides aminés :

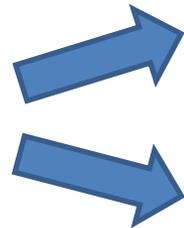
- si $\text{pH} < \text{pI}$? Vers la borne - (car ils sont chargés +)
- si $\text{pH} > \text{pI}$? Vers la borne + (car ils sont chargés -)
- si $\text{pH} \approx \text{pI}$? Ils ne bougent pas

IV- Composition d'un état final

1) Aspect qualitatif

a/ Utilisation des diagrammes de prédominance

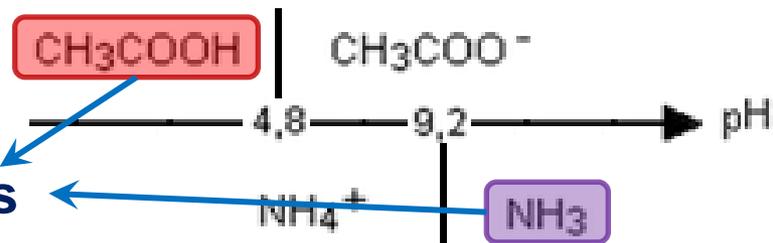
On mélange un acide et
une base ...
Y a-t-il réaction ?



Le DP de l'acide et le DP de la base
ont une ZONE COMMUNE
Pas de réaction

Le DP de l'acide et le DP de la base
n'ont pas de ZONE COMMUNE
Réaction

🦋 Application 10 : Un mélange contenant de
l'acide éthanoïque et de *l'ammoniac* évoluera-t-il ?

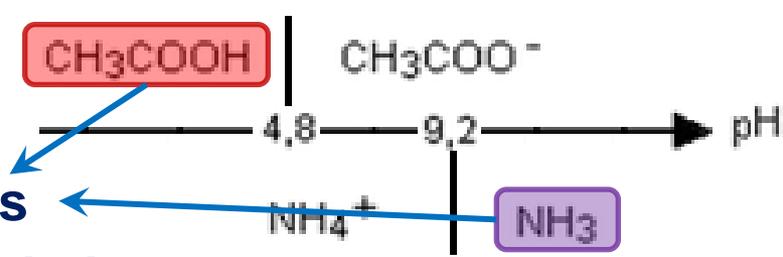


Les DP de CH_3COOH et de NH_3 sont disjoints

⇒ Le mélange va évoluer selon l'équation chimique :

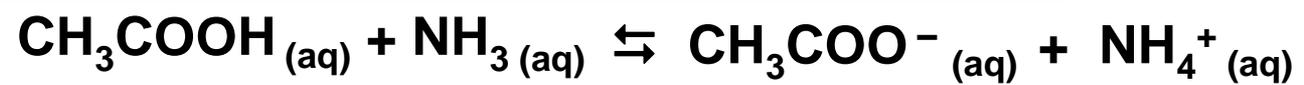


🦋 **Application 10** : Un mélange contenant de l'acide éthanóique et de l'ammoniac évoluera-t-il ?



Les DP de CH_3COOH et de NH_3 sont disjoints

⇒ Le mélange va évoluer selon l'équation chimique :

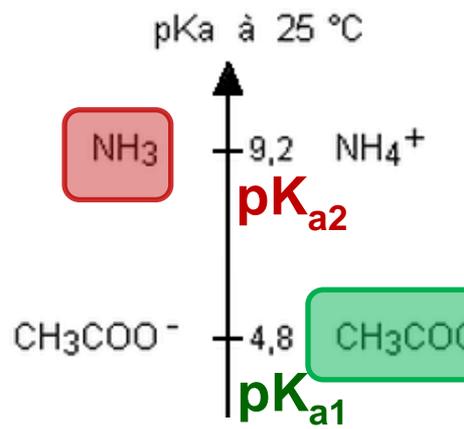


c/ Calcul d'une constante d'équilibre

Rappels du Cours de Chimie 04 :

- Si $K^\circ > 10^3$, la réaction est **très avancée et quasi-totale**
- Si $K^\circ < 10^{-3}$, la réaction est **très peu avancée et très limitée**
- Si $10^{-3} < K^\circ < 10^3$, la réaction est **entre les deux**

🦋 **Application 11** : a) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanóique et l'ammoniaque en fonction des pK_A de ces deux couples.

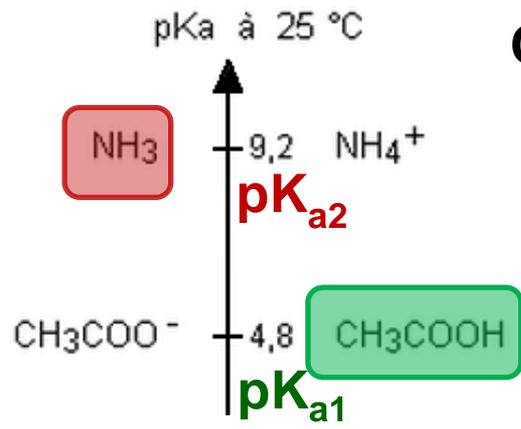


$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ} \times \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}$$

Donc $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ ⇒ $K^\circ = 10^{(\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1)}$

⇒ $K^\circ = 10^{4,4} = 2,5 \cdot 10^4$

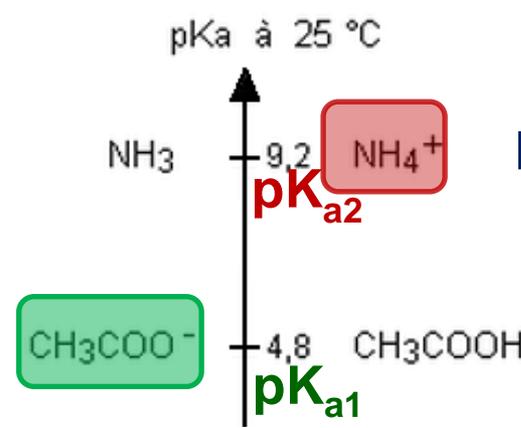
Application 11 : a) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque en fonction des pK_A de ces deux couples.



$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ} \times \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}$$

Donc $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ $\Rightarrow K^\circ = 10^{(pKa2 - pKa1)}$
 $\Rightarrow K^\circ = 10^{4,4} = 2,5 \cdot 10^4$

b) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions éthanoate et les ions ammonium en fonction des pK_A de ces deux couples.

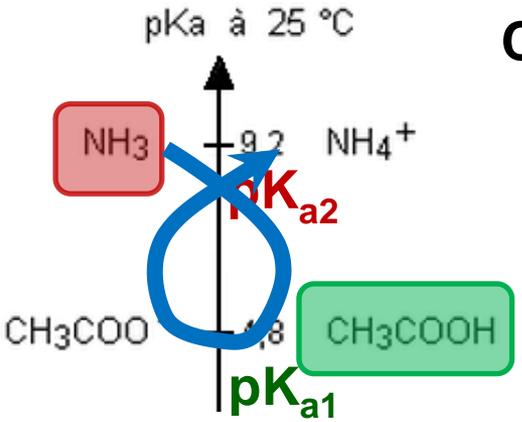


$$K'^{\circ} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F} \quad \text{Donc } K'^{\circ} = \frac{1}{K^\circ}$$

$\Rightarrow K'^{\circ} = 10^{(pKa1 - pKa2)}$
 $\Rightarrow K'^{\circ} = 10^{-4,4} = 4,0 \cdot 10^{-5}$

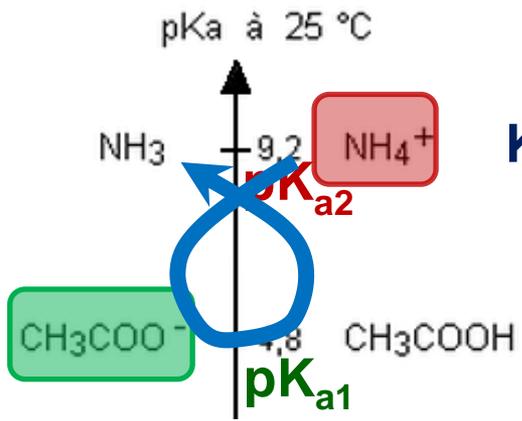
Conclusion : $K^\circ = 10^{\text{pKa (réactif BASE)} - \text{pKa (réactif ACIDE)}}$

Application 11 :



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ} \times \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}$$

Donc $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \Rightarrow K^\circ = 10^{(pKa2 - pKa1)}$
 $\Rightarrow K^\circ = 10^{4,4} = 2,5 \cdot 10^4$



$$K'' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F} \quad \text{Donc } K'' = \frac{1}{K^\circ}$$

$\Rightarrow K'' = 10^{(pKa1 - pKa2)}$
 $\Rightarrow K'' = 10^{-4,4} = 4,0 \cdot 10^{-5}$

Conclusion : $K^\circ = 10^{pKa(\text{réactif BASE}) - pKa(\text{réactif ACIDE})}$



Règle du GAMMA :

Sens des aiguilles d'une montre $\Rightarrow K^\circ = 10^{|\Delta pKa|}$
 Sens inverse des aiguilles d'une montre $\Rightarrow K^\circ = 10^{-|\Delta pKa|}$

2) Aspect quantitatif

Méthode de la REACTION PREPONDERANTE

- ❶ Faire la liste de toutes les espèces présentes à l'état initial, y compris l'eau !
- ❷ Placer les couples acido-basiques auxquels appartiennent ces espèces (ne pas oublier les couples de l'eau) sur une échelle d'acidité (axe de pK_A) et entourer les espèces recensées dans l'étape ❶.
- ❸ Identifier la réaction prépondérante, c'est à dire celle qui a la constante d'équilibre la plus grande : il s'agit de la réaction qui engage l'acide présent le plus fort sur la base présente la plus forte. Cette année, ce sera l'unique réaction à considérer et son étude via un tableau d'avancement ou un tableau d'avancement volumique permettra de déterminer la composition finale du système, notamment son pH via $[H_3O^+]_F$ ou à l'aide de la relation $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_F}{[HA]_F}\right)$ si $[A^-]_F$ et $[HA]_F$ sont connues.
- ❹ Pour s'assurer de la cohérence des résultats obtenus, on pourra vérifier que le pH obtenu est en accord avec les domaines de prédominance des espèces majoritairement présentes.

✎ Application 12 : Déterminer la valeur du pH des solutions suivantes.

a) Solution aqueuse d'acide éthanoïque à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

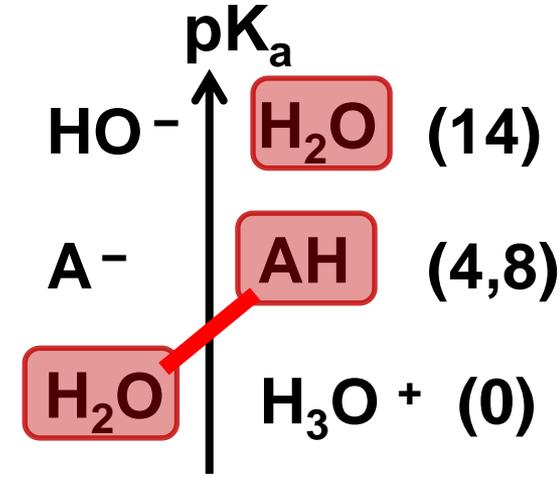
b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{ Na}^+_{(aq)}, \text{ S}^{2-}_{(aq)}$) à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $pK_{A2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$;

Application 12 : a) *Solution aqueuse d'acide éthanoïque*
à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;

Espèces initialement présentes



La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

mol.L⁻¹	CH₃COOH (aq)	+ H₂O (l)	\rightleftharpoons	CH₃COO⁻ (aq)	+ H₃O⁺ (aq)
EI	C₁	Solvant	0	0	0
EF	C₁ - x_F	Solvant	x_F	x_F	x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(0 - 4,8)} = 10^{-4,8}$

$K^\circ < 10^{-3}$ La réaction est donc TRES LIMITEE

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un *état d'équilibre* caractérisé par :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{H}_3\text{O}^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ} \approx \frac{x_F^2}{C_1 \times C^\circ}$$

$x_F \ll C_1$ car réaction TRES LIMITEE

Application 12 : a) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

mol.L^{-1}	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
El	C_1		Solvant		0		0
EF	$C_1 - x_F$		Solvant		x_F		x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(0 - 4,8)} = 10^{-4,8}$

$K^\circ < 10^{-3}$ La réaction est donc **TRES LIMITEE**

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{H}_3\text{O}^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ} \approx \frac{x_F^2}{C_1 \times C^\circ}$$

$x_F \ll C_1$ car réaction **TRES LIMITEE**

Donc $x_F = \sqrt{K^\circ \times C_1 \times C^\circ}$

$$x_F = \sqrt{10^{-4,8} \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times 1}$$

$x_F = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On a bien $x_F \ll C_1$ car le rapport C_1 / x_F est supérieur à 10.

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \approx C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{H}_3\text{O}^+]_F = x_F = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Application 12 : a) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{H}_3\text{O}^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ} \approx \frac{x_F^2}{C_1 \times C^\circ}$$

$x_F \ll C_1$ car réaction **TRES LIMITEE**

Donc $x_F = \sqrt{K^\circ \times C_1 \times C^\circ}$

$$x_F = \sqrt{10^{-4,8} \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times 1}$$

$$x_F = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a bien $x_F \ll C_1$ car le rapport C_1 / x_F est supérieur à 10.

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \approx C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{H}_3\text{O}^+]_F = x_F = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution : $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ}$ $\text{pH} = -\log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1}$

$$\text{pH} = 3,4$$

ou $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$ $\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$

Application 12 : a) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \approx C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{H}_3\text{O}^+]_F = x_F = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution : $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ}$ $\text{pH} = -\log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1}$

pH = 3,4

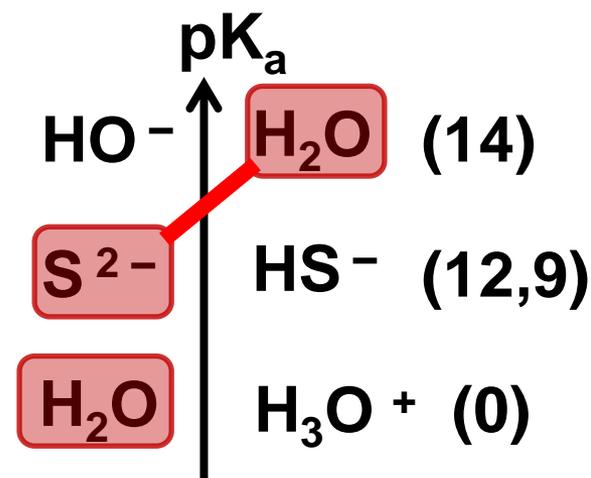
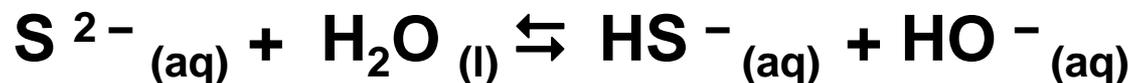
ou $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$ $\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$

pH < pK_{a1} ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH₃COOH

Application 12 : b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$) à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{A2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

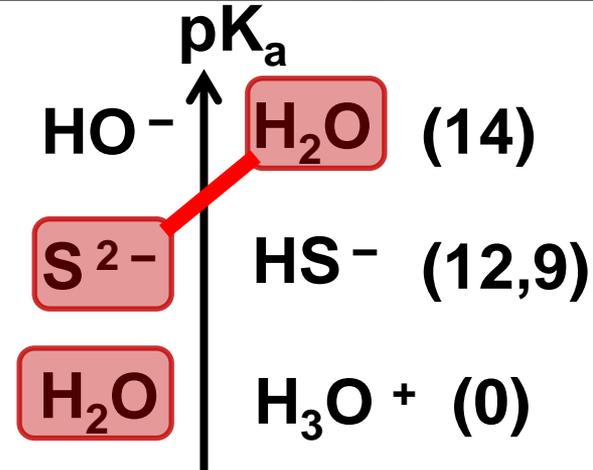


ou
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F} \quad \text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

$\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH_3COOH

Application 12 : b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{Na}^+_{(aq)}, \text{S}^{2-}_{(aq)}$) à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{A2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$



La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

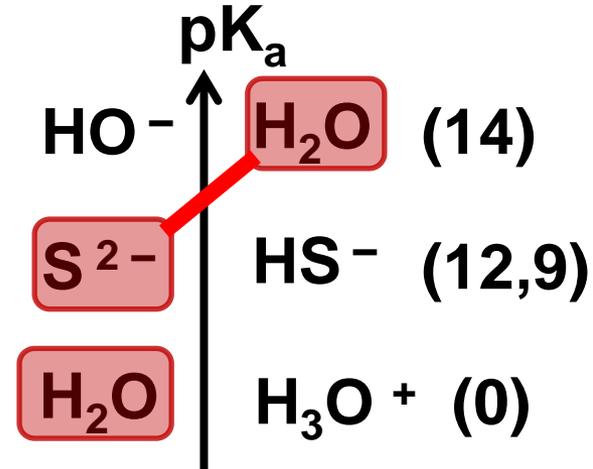
mol.L^{-1}	$\text{S}^{2-}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{HS}^-_{(aq)}$	+	$\text{HO}^-_{(aq)}$
EI	C_1		Solvant		0		0
EF	$C_1 - x_F$		Solvant		x_F		x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 14)} = 10^{-1,1}$

$10^{-3} < K^\circ < 10^3$: la réaction n'est ni TRES LIMITEE ni TOTALE

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un état d'équilibre caractérisé par :

Application 12 : b) Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$) à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 Données : $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$



La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :

mol.L^{-1}	$\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{HS}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
EI	C_1		Solvant		0		0
EF	$C_1 - x_F$		Solvant		x_F		x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 14)} = 10^{-1,1}$

$10^{-3} < K^\circ < 10^3$: la réaction n'est ni TRES LIMITEE ni TOTALE

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un état d'équilibre caractérisé par :

$$K^\circ = \frac{[\text{HS}^-]_F \times [\text{HO}^-]_F}{[\text{S}^{2-}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ}$$

Soit $x_F^2 + K^\circ C^\circ x_F - K^\circ C_1 C^\circ = 0 \iff x_F^2 + 10^{-1,1} x_F - 10^{-3,1} = 0$

Application 12 : b) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

mol.L^{-1}	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{HS}^{-}(\text{aq})$	+	$\text{HO}^{-}(\text{aq})$
EI	C_1		Solvant		0		0
EF	$C_1 - x_F$		Solvant		x_F		x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 14)} = 10^{-1,1}$

$10^{-3} < K^\circ < 10^3$: la réaction n'est ni TRES LIMITEE ni TOTALE

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un *état d'équilibre* caractérisé par :

$$K^\circ = \frac{[\text{HS}^{-}]_F \times [\text{HO}^{-}]_F}{[\text{S}^{2-}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ}$$

Soit $x_F^2 + K^\circ C^\circ x_F - K^\circ C_1 C^\circ = 0 \iff x_F^2 + 10^{-1,1} x_F - 10^{-3,1} = 0$

2 racines sont solutions de ce polynôme :

$x_{F1} = -8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ **IMPOSSIBLE** car sens direct

$x_{F2} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan de matière : $[\text{S}^{2-}]_F = C_1 - x_F = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{HS}^{-}]_F = [\text{HO}^{-}]_F = x_F = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Application 12 : b) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$K^\circ = \frac{[\text{HS}^-]_F \times [\text{HO}^-]_F}{[\text{S}^{2-}]_F \times C^\circ} = \frac{x_F \times x_F}{(C_1 - x_F) \times C^\circ}$$

Soit $x_F^2 + K^\circ C^\circ x_F - K^\circ C_1 C^\circ = 0 \iff x_F^2 + 10^{-1,1} x_F - 10^{-3,1} = 0$

2 racines sont solutions de ce polynôme :

$x_{F1} = -8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ **IMPOSSIBLE car sens direct**

$x_{F2} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan de matière : $[\text{S}^{2-}]_F = C_1 - x_F = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{HS}^-]_F = [\text{HO}^-]_F = x_F = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

pH de la solution : $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ} \iff \text{pH} = -\log \frac{K_e \times (C^\circ)^2}{[\text{HO}^-]_F \times C^\circ}$

$\iff \text{pH} = -\log \frac{K_e \times C^\circ}{[\text{HO}^-]_F}$

$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14} \times 1}{9,0 \cdot 10^{-3}}$

$\text{pH} = 11,9$

ou $\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{S}^{2-}]_F}{[\text{HS}^-]_F}$

$\text{pH} = 12,9 + \log \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-3}}$

Application 12 : b) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Bilan de matière : $[S^{2-}]_F = C_1 - x_F = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[HS^-]_F = [HO^-]_F = x_F = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

pH de la solution : $\text{pH} = -\log \frac{[H_3O^+]_F}{C^\circ} \leftrightarrow \text{pH} = -\log \frac{K_e \times (C^\circ)^2}{[HO^-]_F \times C^\circ}$

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e \times C^\circ}{[HO^-]_F}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14} \times 1}{9,0 \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 11,9$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[S^{2-}]_F}{[HS^-]_F}$$

$$\text{pH} = 12,9 + \log \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-3}}$$

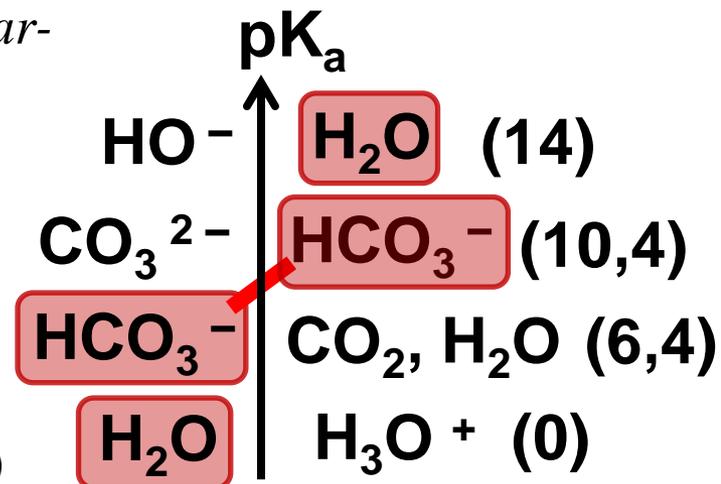
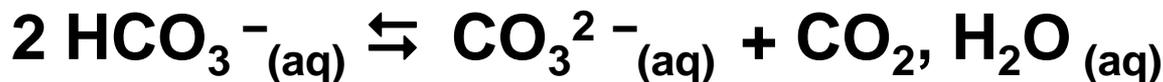
$\text{pH} < \text{pK}_{a2}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de HS^-

Application 12 : c) *Solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$*

Données : $\text{pK}_{A3} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$

$\text{pK}_{A4} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



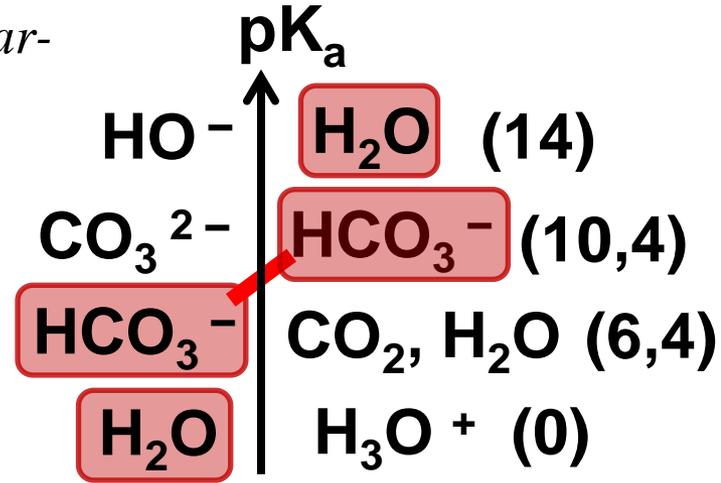
$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{S}^{2-}]_F}{[\text{HS}^-]_F}} \quad \text{pH} = 12,9 + \log \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-3}}$$

pH < pK_{a2} ce qui est cohérent car on est dans le DP de HS⁻

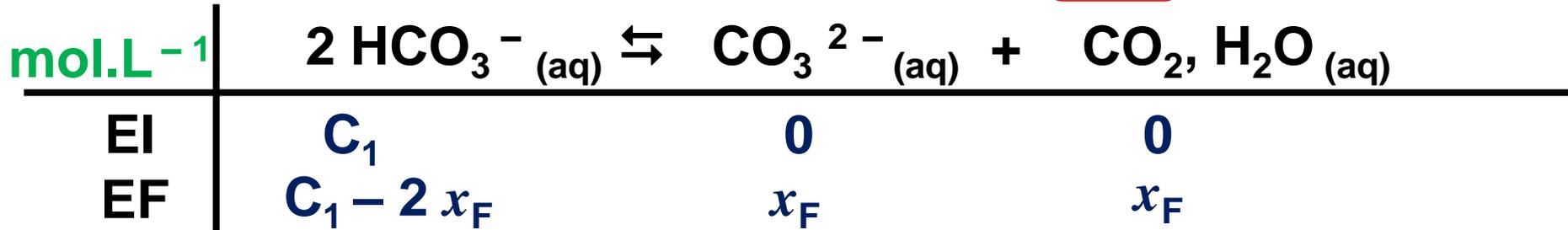
Application 12 : c) Solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Données : $\text{pK}_{A3} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$

$\text{pK}_{A4} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$



La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(6,4 - 10,4)} = 10^{-4}$

$K^\circ < 10^{-3}$: la réaction est TRES LIMITEE

D'après la relation de G.W., le système évolue jusqu'à atteindre un état d'équilibre caractérisé par :

Application 12 : c) $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_F \times [\text{CO}_2]_F}{[\text{HCO}_3^-]_F^2} = \frac{x_F^2}{(C_1 - 2x_F)^2} \leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{x_F}{C_1 - 2x_F}$$

Soit $x_F = \frac{C_1 \sqrt{K^\circ}}{1 + 2\sqrt{K^\circ}}$ $x_F = \frac{10^{-2} \sqrt{10^{-4}}}{1 + 2\sqrt{10^{-4}}}$ $x_F = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan de matière : $[\text{HCO}_3^-]_F = C_1 - 2x_F = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_F = [\text{CO}_2]_F = x_F = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_F}{[\text{CO}_2]_F}$$

$$\text{pH} = 6,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{pH} = 8,4$$

ou $\text{pH} = \text{pK}_{a4} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_F}{[\text{HCO}_3^-]_F}$

$$\text{pH} = 10,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$$

$\text{pK}_{a3} < \text{pH} < \text{pK}_{a4}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de HCO_3^-

Bilan de matière : $[\text{HCO}_3^-]_F = C_1 - 2 x_F = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{CO}_3^{2-}]_F = [\text{CO}_2]_F = x_F = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_F}{[\text{CO}_2]_F}$$

$$\text{pH} = 6,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$$

pH = 8,4

$$\text{pH} = \text{pK}_{a4} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_F}{[\text{HCO}_3^-]_F}$$

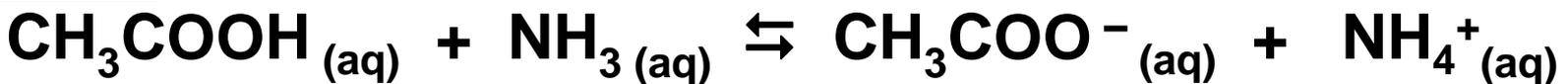
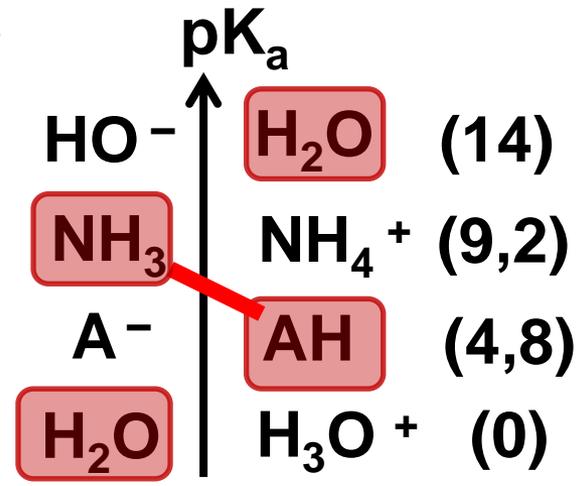
$$\text{pH} = 10,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$$

$\text{pK}_{a3} < \text{pH} < \text{pK}_{a4}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de HCO_3^-

Application 12 : d) Mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $\text{pK}_{A5} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

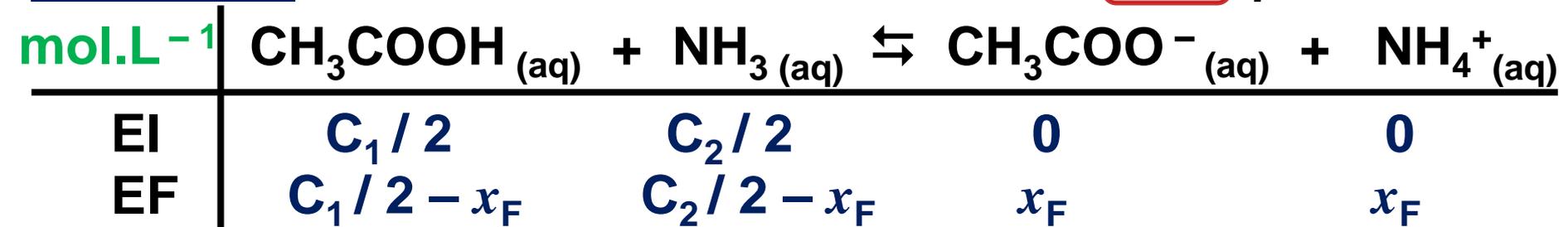
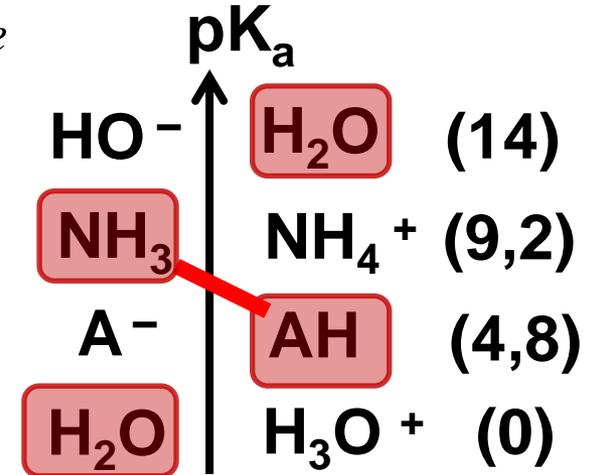
La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



Application 12 : d) Mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $\text{pK}_{A5} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(9,2 - 4,8)} = 10^{4,4}$
 $K^\circ > 10^3$: la réaction est **TOTALE** ($x_F = x_{\text{max}}$)

Les deux réactifs sont ici limitants : $\frac{C_1}{2} - x_F = 0$ Donc $x_F = \frac{C_1}{2}$

$$x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{NH}_3]_F = \epsilon$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{NH}_4^+]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Application 12 : d) $pK_{A1}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;

$pK_{A5}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

mol.L⁻¹	CH₃COOH (aq)	+ NH₃ (aq)	\rightleftharpoons	CH₃COO⁻ (aq)	+ NH₄⁺ (aq)
EI	C₁ / 2	C₂ / 2		0	0
EF	C₁ / 2 - x_F	C₂ / 2 - x_F		x_F	x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(9,2 - 4,8)} = 10^{4,4}$

$K^\circ > 10^3$: la réaction est **TOTALE** ($x_F = x_{\text{max}}$)

Les deux réactifs sont ici limitants : $\frac{C_1}{2} - x_F = 0$ Donc $x_F = \frac{C_1}{2}$

$x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{NH}_3]_F = \epsilon$ (quantité infime)

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{NH}_4^+]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Or, $K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} = \frac{x_F^2}{\epsilon^2} \leftrightarrow$ $\epsilon = \frac{x_F}{\sqrt{K^\circ}}$

Application 12 : d) $pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;

$pK_{A5} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

mol.L⁻¹	CH₃COOH (aq) + NH₃ (aq) \rightleftharpoons CH₃COO⁻ (aq) + NH₄⁺ (aq)
EI	C₁/2 C₂/2 0 0
EF	C₁/2 - x_F C₂/2 - x_F x_F x_F

$x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{NH}_3]_F = \epsilon$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{NH}_4^+]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Or, $K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} = \frac{x_F^2}{\epsilon^2} \iff \epsilon = \frac{x_F}{\sqrt{K^\circ}}$

$\epsilon = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10^{4,4}}}$ soit $\epsilon = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

On a $\epsilon \ll C_1/2$ car le rapport $C_1/2\epsilon$ est supérieur à 10, ce qui valide le caractère total de la réaction

Application 12 : d) $pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $pK_{A5} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{NH}_3]_F = \varepsilon$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{NH}_4^+]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Or, } K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{NH}_4^+]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{NH}_3]_F} = \frac{x_F^2}{\varepsilon^2} \leftrightarrow \boxed{\varepsilon = \frac{x_F}{\sqrt{K^\circ}}}$$

$$\varepsilon = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10^{4,4}}} \quad \text{soit } \underline{\varepsilon = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

On a $\varepsilon \ll C_1/2$ car le rapport $C_1/2\varepsilon$ est supérieur à 10,
ce qui valide le caractère total de la réaction

pH de la solution :

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

ou

$$\text{pH} = pK_{a5} + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-3}}$$

Application 12 : d) $pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $pK_{A5} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_{a5} + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-3}}$$

$\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a5}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH_3COO^- et dans le DP de NH_4^+

3) Un mélange particulier : les solutions tampons :

• Définition : Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition modérée d'eau, d'acide ou de base.

• Composition :

Ces solutions sont constituées d'un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- dans des proportions comparables.

Le pH de cette solution varie le moins pour des proportions équimolaires en AH et A^- (dans ce cas, $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple).

3) Un mélange particulier : les solutions tampons :

• Définition : Une solution tampon est une **solution dont le pH varie peu** par **addition modérée d'eau, d'acide ou de base**.

• Composition :

Ces solutions sont constituées d'un **mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻** dans des proportions comparables.

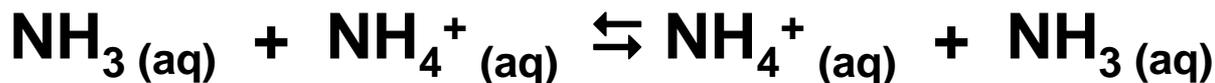
Le pH de cette solution varie le moins pour des proportions équimolaires en **AH** et **A⁻** (dans ce cas, **pH = pK_a** du couple).

🔗 Application 13 :

a) Calculer le pH de la solution tampon obtenue si on mélange $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration molaire $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 80,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

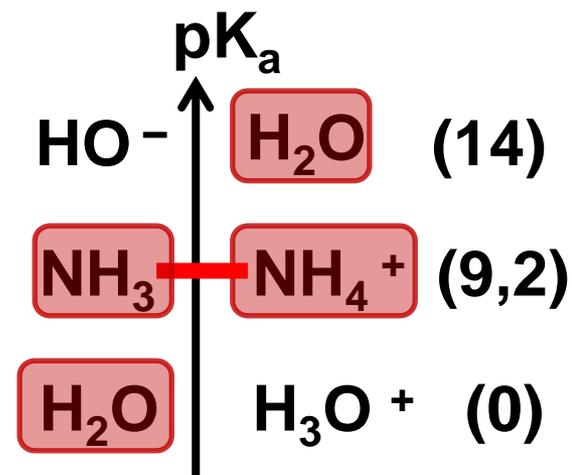
Données : $\text{pK}_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

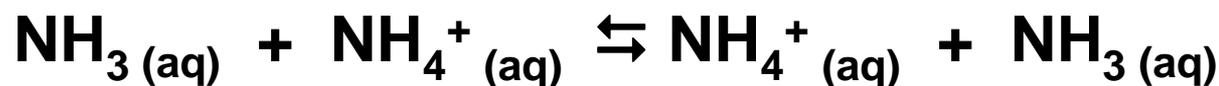
$$K^\circ = 10^{(9,2 - 9,2)} = 1$$



Application 13 : a) Calculer le pH de la solution tampon obtenue si on mélange :

- $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 80,0 \text{ mL}$ de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) à $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^\circ = 10^{(9,2 - 9,2)} = 1$$

Cette réaction ne modifie pas la composition du système :

$$\text{Donc } [\text{NH}_3]_F = [\text{NH}_3]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+]_F = [\text{NH}_4^+]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

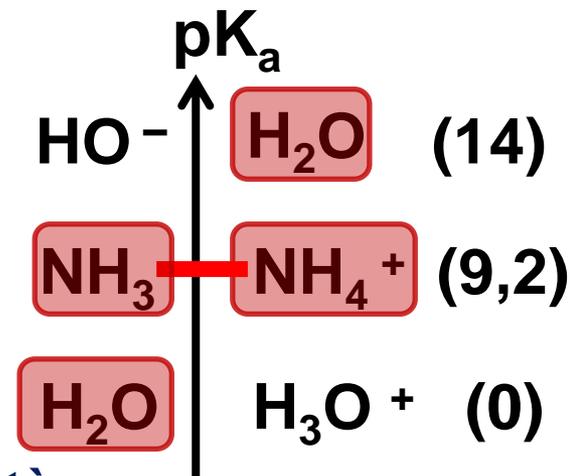
$$\text{Or, } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

donc

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{10^{-2} \times 50,0}{10^{-2} \times 80,0}$$

$$\text{pH} = 9,0$$



Donc $[\text{NH}_3]_F = [\text{NH}_3]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$ et $[\text{NH}_4^+]_F = [\text{NH}_4^+]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$

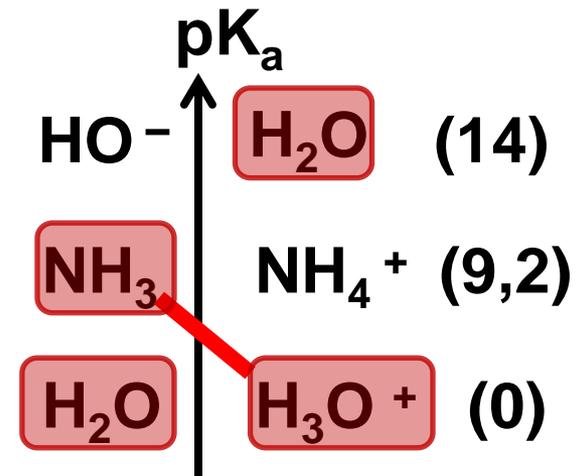
Or, $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$ donc $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{10^{-2} \times 50,0}{10^{-2} \times 80,0}$$

pH = 9,0

🔍 **Application 13** : b) Montrer que le mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_3 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) à $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'obtenir une solution tampon de pH quasiment équivalent à l'Appl. 13a).

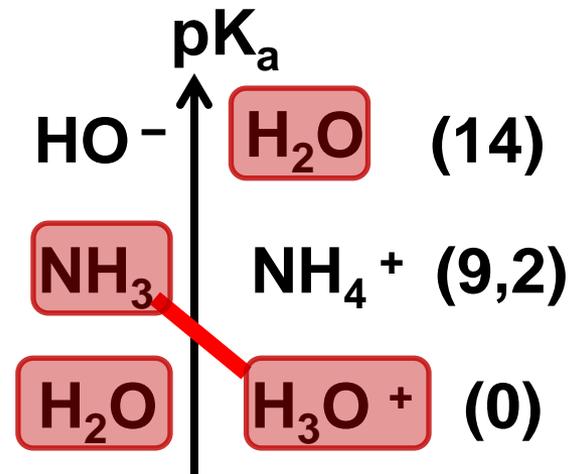
La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



mol	$\text{NH}_3(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
EI	$C_1 V_1$		$C_3 V_3$		0		Solvant
EF	$C_1 V_1 - \xi_F$		$C_3 V_3 - \xi_F$		ξ_F		Solvant

🦋 **Application 13** : b) Montrer que le mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_3 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) à $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'obtenir une solution tampon de pH quasiment équivalent à l'Appl. 13a).

La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



mol	$\text{NH}_3(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
EI	$C_1 V_1$		$C_3 V_3$		0		Solvant
EF	$C_1 V_1 - \xi_F$		$C_3 V_3 - \xi_F$		ξ_F		Solvant

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(9,2 - 0)} = 10^{9,2}$

$K^\circ > 10^3$: la réaction est **TOTALE** ($\xi_F = \xi_{\text{max}}$)

H_3O^+ est ici le réactif limitant : $C_3 V_3 - \xi_F = 0$ donc $\xi_F = C_3 V_3$

$$\xi_F = 10^{-2} \times 30,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_F = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Bilan de matière : $n(\text{NH}_3)_F = C_1 V_1 - \xi_F = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n(\text{NH}_4^+)_F = \xi_F = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Application 13 : b)

mol	$\text{NH}_3 \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+ \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O} \text{ (l)}$
EI	C_1V_1		C_3V_3		0		Solvant
EF	$C_1V_1 - \xi_F$		$C_3V_3 - \xi_F$		ξ_F		Solvant

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(9,2 - 0)} = 10^{9,2}$

$K^\circ > 10^3$: la réaction est **TOTALE** ($\xi_F = \xi_{\text{max}}$)

H3O+ est ici le réactif limitant : $C_3V_3 - \xi_F = 0$ donc $\xi_F = C_3V_3$

donc $\xi_F = 10^{-2} \times 30,0 \cdot 10^{-3}$ $\xi_F = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Bilan de matière : $n(\text{NH}_3)_F = C_1V_1 - \xi_F = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n(\text{NH}_4^+)_F = \xi_F = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

soit

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\frac{n(\text{NH}_3)_F}{V_{\text{mélange}}}}{\frac{n(\text{NH}_4^+)_F}{V_{\text{mélange}}}}$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-4}}$$

pH = 9,0

Bilan de matière : $n(\text{NH}_3)_F = C_1 V_1 - \xi_F = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $n(\text{NH}_4^+)_F = \xi_F = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

pH de la solution :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

soit

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\frac{n(\text{NH}_3)_F}{V_{\text{mélange}}}}{\frac{n(\text{NH}_4^+)_F}{V_{\text{mélange}}}}$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-4}}$$

pH = 9,0

➔ Les solutions tampon en milieu biologique

Nécessité de **maintenir le pH** d'un milieu biologique à une valeur précise



2 Systèmes TAMPON

- ◆ Phosphate : $\text{H}_2\text{PO}_4^-_{(aq)} / \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)}$
- ◆ Dioxyde de carbone dissous / Ion hydrogénocarbonate : $\text{CO}_{2(aq)}, \text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{HCO}_3^-_{(aq)}$

🔗 Application 14 :

a) Dans le sang, $[\text{HCO}_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[\text{CO}_2] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 Calculer le pH du sang (Donnée : $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$ à 37°C).

➔ Les solutions tampon en milieu biologique

2 Systèmes TAMPON

- ◆ Phosphate : H_2PO_4^- (aq) / HPO_4^{2-} (aq)
- ◆ Dioxyde de carbone dissous / Ion hydrogénocarbonate : $\text{CO}_{2(aq)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ / HCO_3^- (aq)

🔗 Application 14 :

a) Dans le sang, $[\text{HCO}_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $[\text{CO}_2] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.
Calculer le pH du sang (Donnée : $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$ à 37°C).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_F}{[\text{CO}_2]_F}$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{1,36 \cdot 10^{-3}}$$

pH = 7,4

b) Déterminer la valeur du rapport $[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ si ce couple contribue effectivement à tamponner le sang artériel dont le pH est voisin de 7,4. (Donnée : (à 37°C , $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 6,8$).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_F}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_F}$$

soit

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_F}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_F} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_F}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_F} = 10^{7,4 - 6,8} = 4,0$$