

- 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. <p>(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.</p>
<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. <p>(TP) Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</p>
<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 :

- **CH₃COOH** est un acide : en quelle espèce chimique est-il susceptible de se transformer ?
L'acide éthanoïque se transformera en **CH₃COO⁻ (ion éthanoate)**
- **NH₃** est une base : en quelle espèce chimique est-elle susceptible de se transformer ?
L'ammoniaque se transformera en **NH₄⁺ (ion ammonium)**
- **H₃PO₄** est un triacide : en quelles espèces chimiques est-il susceptible de se transformer ? **L'acide phosphorique** se transformera en **H₂PO₄⁻** puis en **HPO₄²⁻** et enfin en **PO₄³⁻ (ion phosphate)**
- **CO₃²⁻** est une dibase : en quelles espèces chimiques est-elle susceptible de se transformer ? **L'ion carbonate** se transformera en **HCO₃⁻ (ion hydrogénocarbonate)** puis en **H₂CO₃**, identique à **CO₂ + H₂O (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.

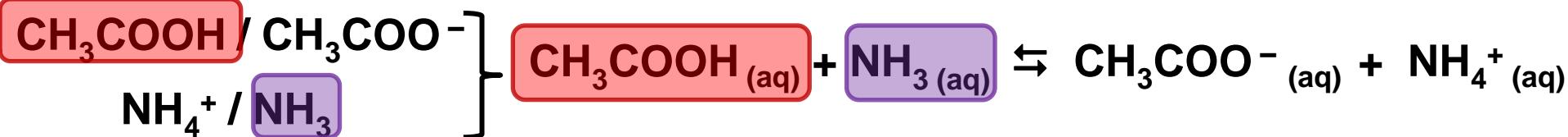


REACTION acido-basique

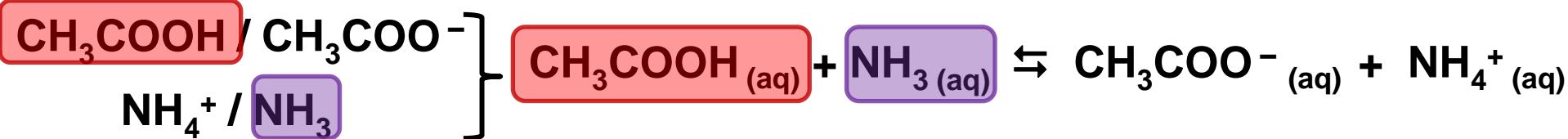
☞ Une **REACTION acido-basique** est une réaction chimique au cours de laquelle l'acide A_1H d'un couple $\text{A}_1\text{H} / \text{A}_1^-$ cède un proton H^+ à la base A_2^- d'un couple $\text{A}_2\text{H} / \text{A}_2^-$.



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

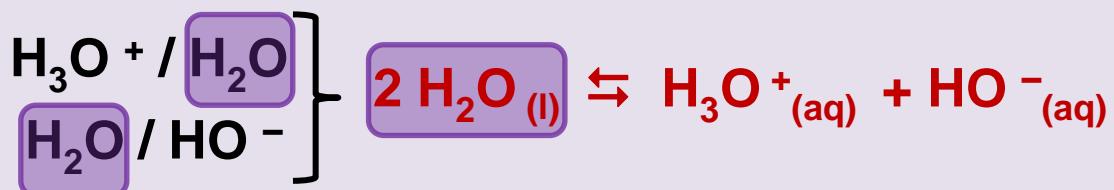


☞ **Application 4** : Ecrire l'équation chimique relative à la transformation chimique se produisant entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.



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 Brönsted) peuvent perdre un proton H^+ qui sera récupéré par d'autres molécules d'eau (base de Brönsted) selon l'équation chimique :



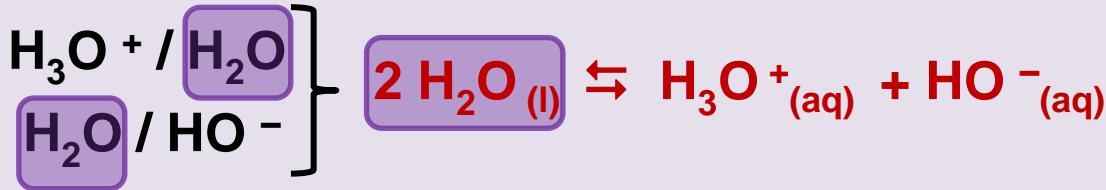
Constante d'équilibre :

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

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



Constante d'équilibre :

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

Grandeurs associés : $pK_e = -\log(K_e)$

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

« Produit ionique de l'eau »

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } K_e = 10^{-14}$$

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 : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

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 l'équation : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

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

- Le chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(\text{g})}$: $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- l'acide nitrique $\text{HNO}_3_{(\text{l})}$: $\text{HNO}_3_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$.
- l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{l})}$: $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{HSO}_4^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
(seule la 1^{ère} acidité est forte).

Acide INDIFFERENT
(incapable de perdre des protons)

Base FORTE

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

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 : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

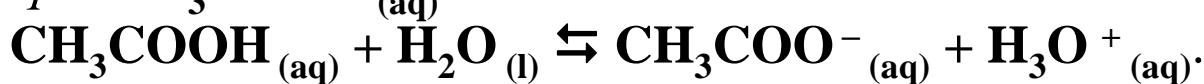
Constante d'équilibre = Constante d'acidité :

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

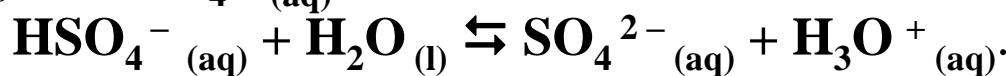
Grandeurs associés : $\text{pK}_a = -\log(K_a)$; $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$

Exemples :

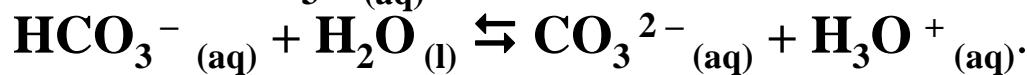
- l'*acide éthanoïque* $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$:



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



- 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 : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

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 : $\text{pK}_a = -\log(K_a)$; $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$

→ 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	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 %

Les acides faibles les plus « forts » sont ceux qui ont les pK_A les plus PETITS

→ 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 %

Les acides faibles les plus « forts » sont ceux qui ont les pK_A les plus PETITS

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 %

Plus un acide est dilué, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct

Base FAIBLE

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

Plus un acide est dilué, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct

Base FAIBLE

- Une **base faible** est une base qui réagit partiellement avec l'eau selon l'équation : $A^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$

Exemples :

- l'ammoniaque $NH_3_{(aq)}$: $NH_3_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$.
- l'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-_{(aq)}$: $HCO_3^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CO_2, H_2O_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$.
- l'ion carbonate $CO_3^{2-}_{(aq)}$: $CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$.

→ 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 $25^\circ C$

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 %

Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les pK_A les plus GRANDS

Base FAIBLE

→ Une **base faible** est une base qui réagit partiellement avec l'eau selon l'équation : $A^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$

→ 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°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 %

Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les pK_A les plus GRANDS

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

Concentration molaire en soluté apporté	τ_F
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	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 %

Plus une base est diluée, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct

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

Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les p K_A les plus GRANDS

Plus une base est diluée, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct

2) Classification sur une échelle d'acidité :

Bases fortes nivélées en HO^- par l'eau

Bases faibles

Bases indifférentes

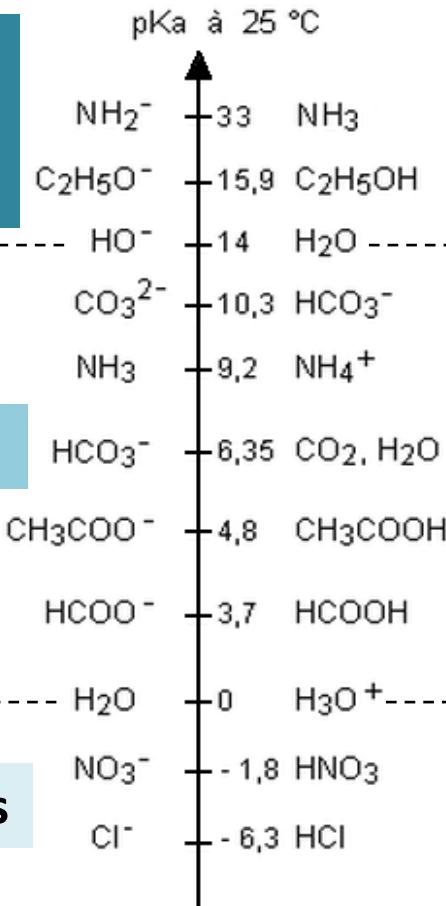
Acides indifférents

Acides faibles

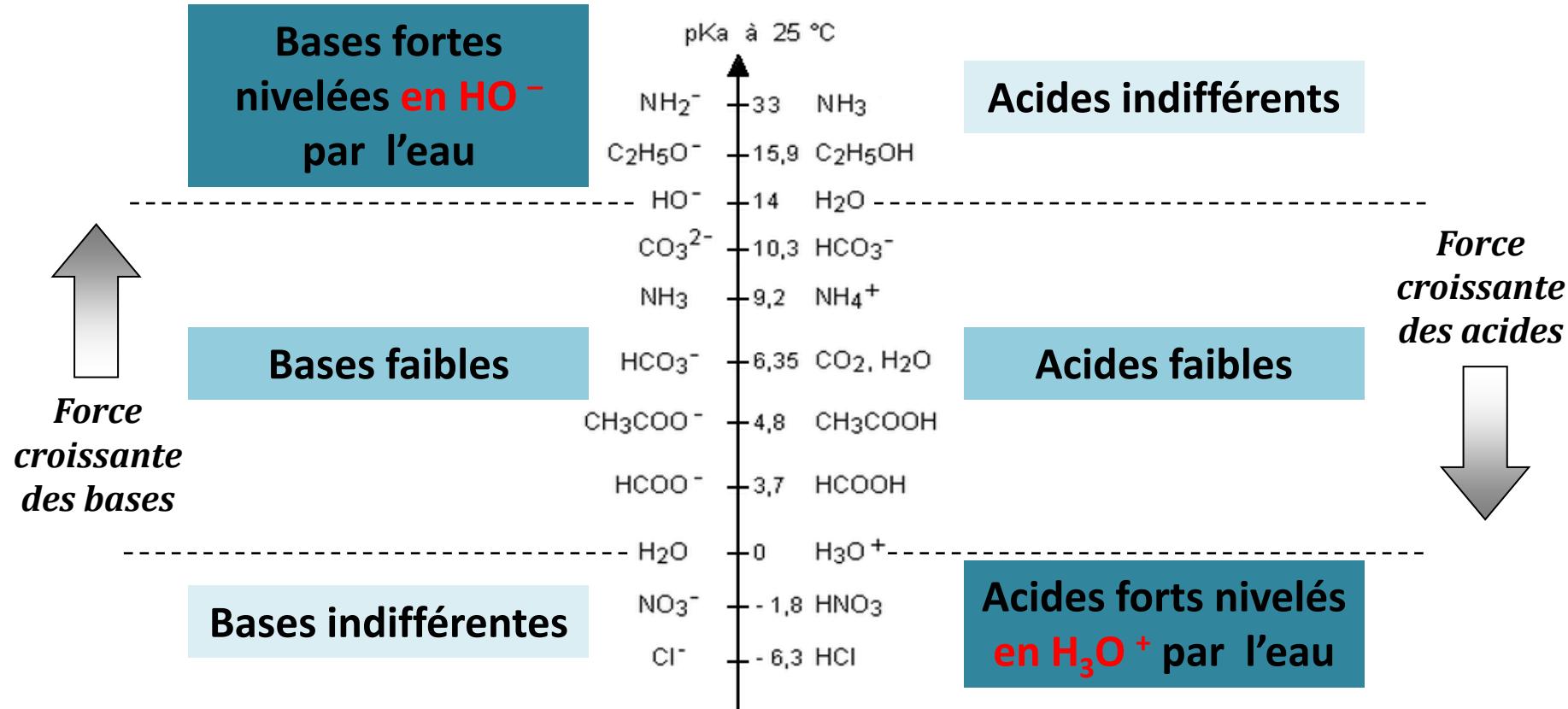
Acides forts nivélés en H_3O^+ par l'eau

Force croissante des bases ↑

Force croissante des acides ↓



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 :

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

mol.L⁻¹

1 mol.L⁻¹

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 :

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

1 mol.L⁻¹

mol.L⁻¹

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

Rappels mathématiques

$$\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b)$$

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

a/ Principe de construction

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

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

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

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

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

Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH

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

a/ Principe de construction

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

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

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

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Rightarrow pH < pK_a$$

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Rightarrow pH > pK_a$$

Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH



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

AH prédomine et [A⁻] négligeable

pK_A - 1

A⁻ prédomine et [AH] négligeable

pK_A + 1

pH

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

a/ Principe de construction

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

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

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

Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A⁻ si :

$$[AH]_F > [A^-]_F \Rightarrow pH < pK_a$$

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

$$[A^-]_F > [AH]_F \Rightarrow pH > pK_a$$

Domaine de prédominance de A⁻

pH

pK_a

☞ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple



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 :

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

Domaine de prédominance de AH

♦ A⁻ prédomine sur AH si :

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

Domaine de prédominance de A⁻

pK_a

pH

☞ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple



DP de CH₃COOH

DP de CH₃COO⁻

4,6

pH

☞ Application 5-bis : Dessiner le diagramme de prédominance de l'acide oxalique H₂C₂O₄ qui est un diacide avec deux valeurs de pK_A (pK_{A1} = 1,2 ; pK_{A2} = 4,3).

DP de H₂C₂O₄

DP de HC₂O₄⁻

DP de C₂O₄²⁻

1,2

4,3

pH

☞ Application 5 :

DP de CH_3COOH

DP de CH_3COO^-

4,6

pH

☞ Application 5-bis :

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

DP de HC_2O_4^-

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

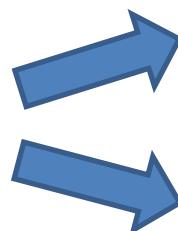
1,2

4,3

pH

b/ Application aux acides aminés

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



groupe **CARBOXYLE** = acide faible

$\text{pK}_A (\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) \approx 1-4$

groupe **AMINO** = base faible

$\text{pK}_A (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) \approx 8-11$

☞ Application 6 : Dessiner le diagramme de prédominance de lalanine de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ dont les pK_A valent respectivement 2,3 et 9,6.

DP de
 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$

(Ala +)

DP de
 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$

2,3

(Ala +/-)

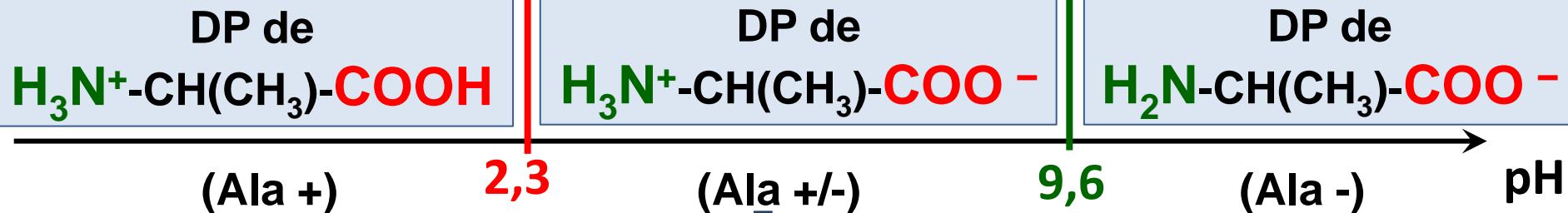
DP de
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$

9,6

(Ala -)

pH

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

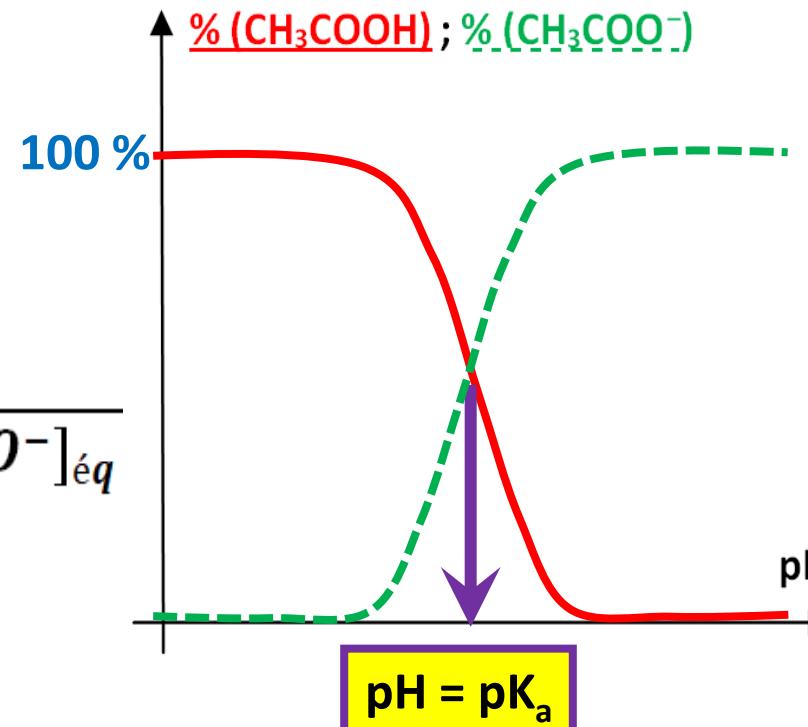
a/ Principe de construction

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

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

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

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



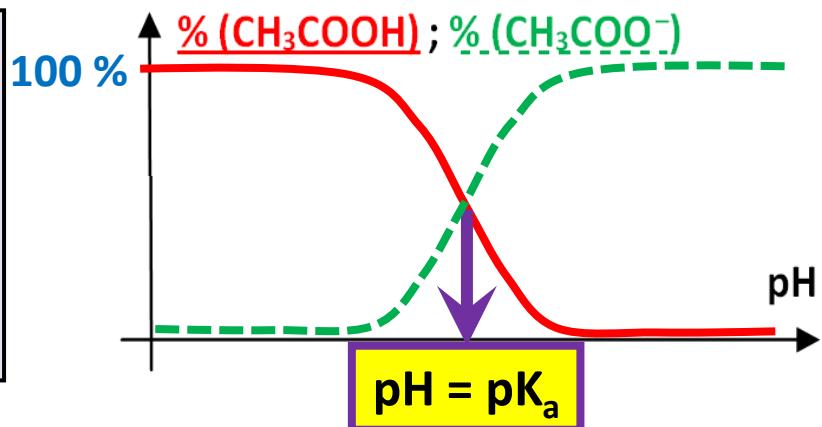
De même :

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

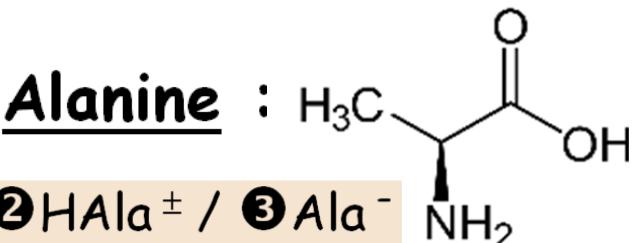
$$\boxed{\%(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{pH - pK_A}}{1 + 10^{pH - pK_A}}}$$

Quelle grandeur peut-on relever ?

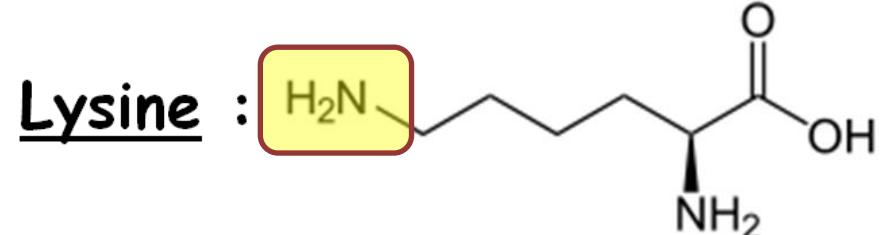
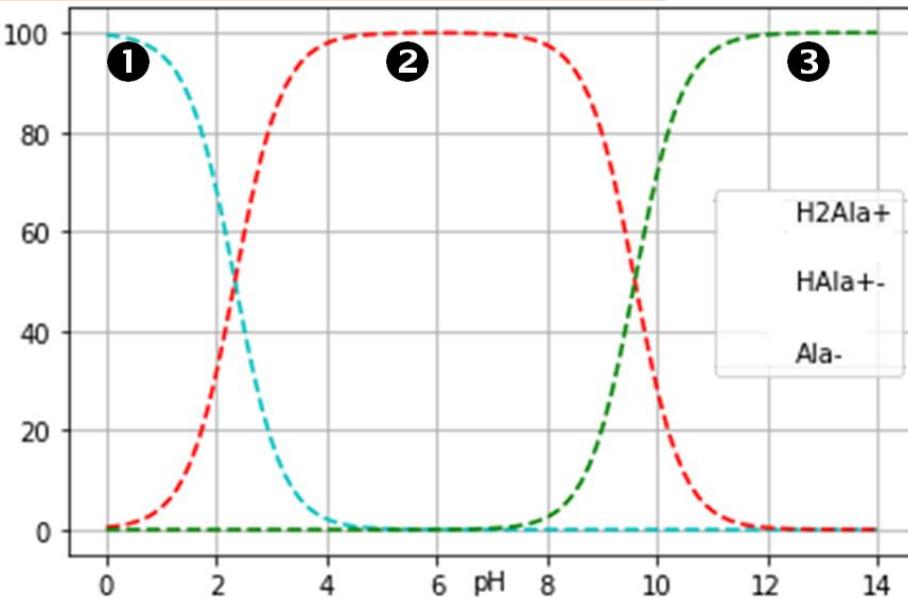
On détermine la valeur du pK_A d'un couple AH / A^- en repérant la valeur de l'abscisse du point de croisement entre les courbes représentatives de AH et de A^- .



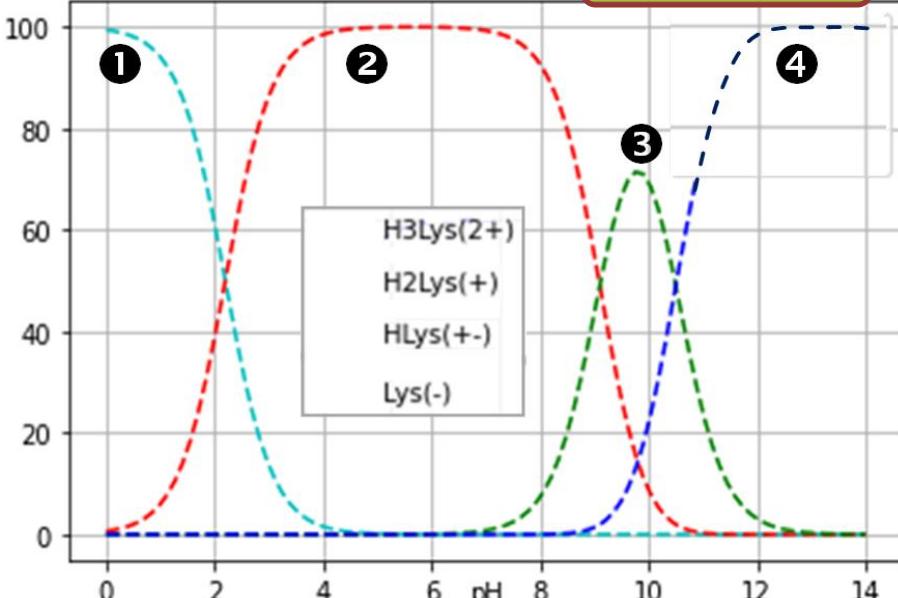
b/ Application aux acides aminés



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

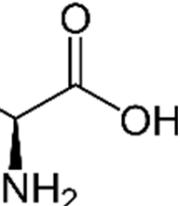


- ❶ $\text{H}_3\text{Lys}^{2+}$ / ❷ H_2Lys^+ / ❸ HLys^\pm / ❹ Lys^-
 $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,1$; $pK_{A(R)} = 10,5$



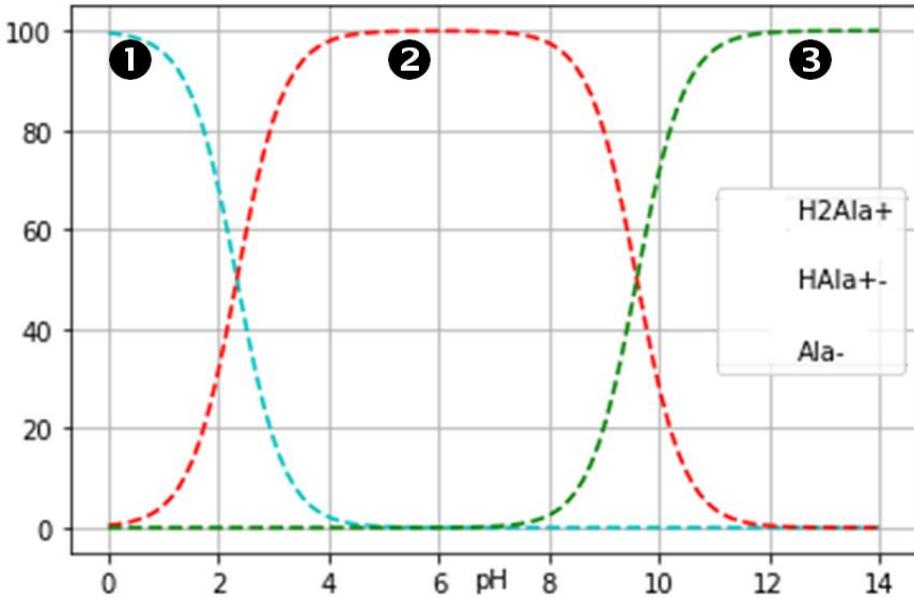
b/ Application aux acides aminés

Alanine

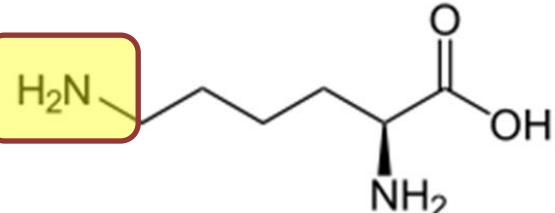


① H₂Ala⁺ / ② HAla[±] / ③ Ala⁻

pK_{A1} = 2,3 ; pK_{A2} = 9,6

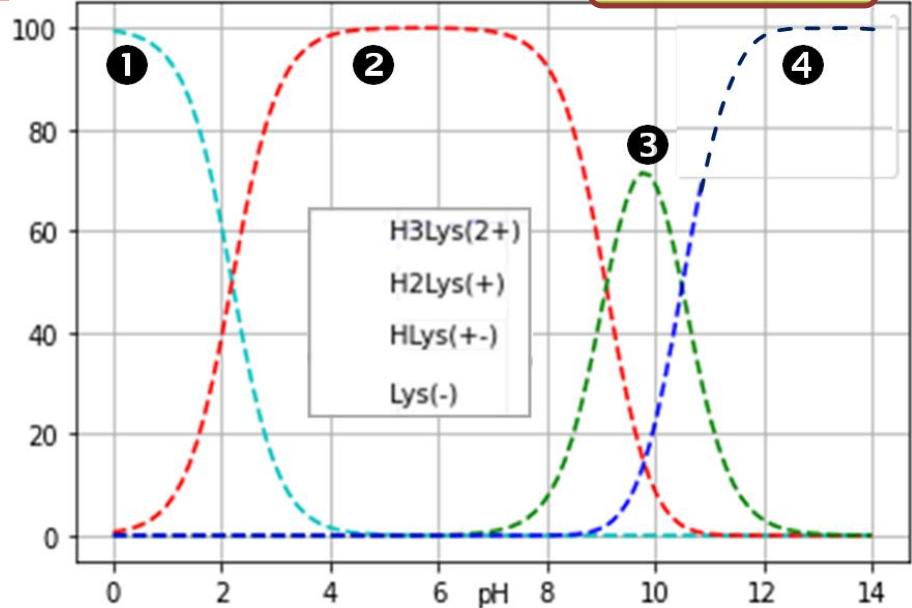


Lysine



① H₃Lys²⁺ / ② H₂Lys⁺ / ③ HLys[±] / ④ Lys⁻

pK_{A1} = 2,2 ; pK_{A2} = 9,1 ; pK_{A(R)} = 10,5



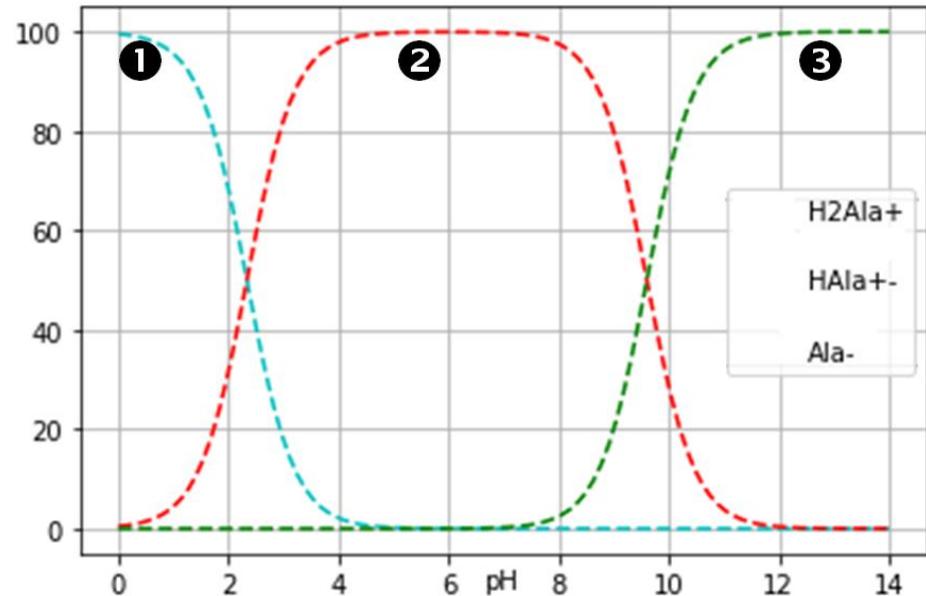
La charge globale que portent les acides aminés diffère donc :

→ selon le pH pour un acide aminé donné ;

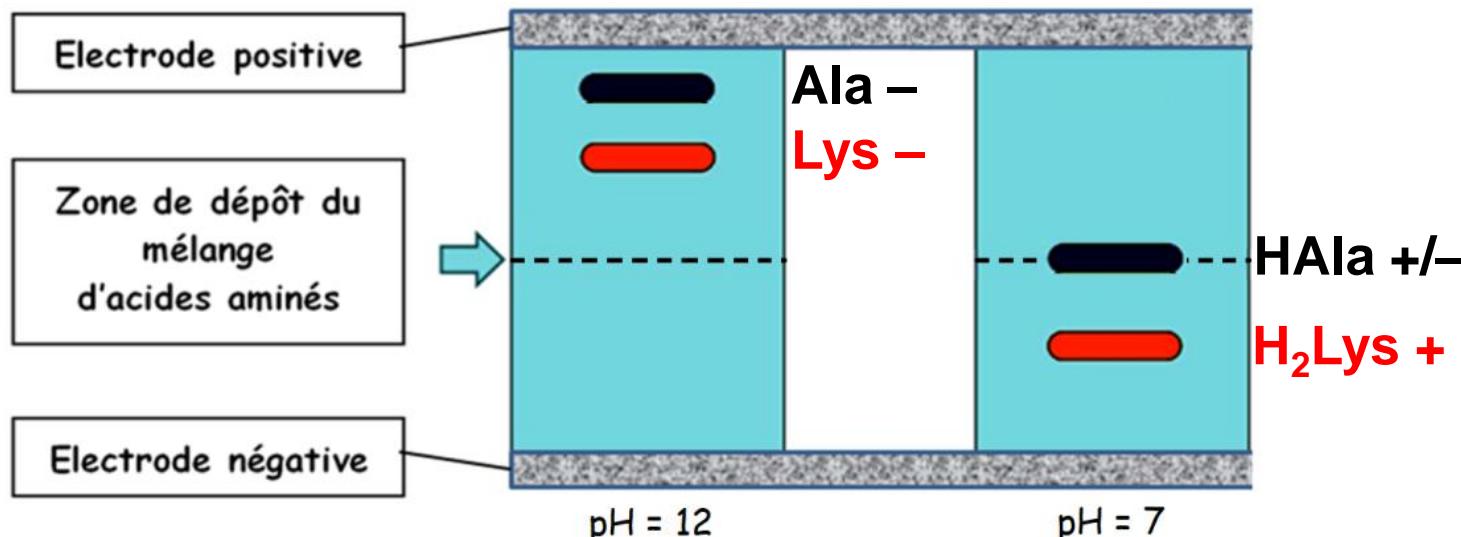
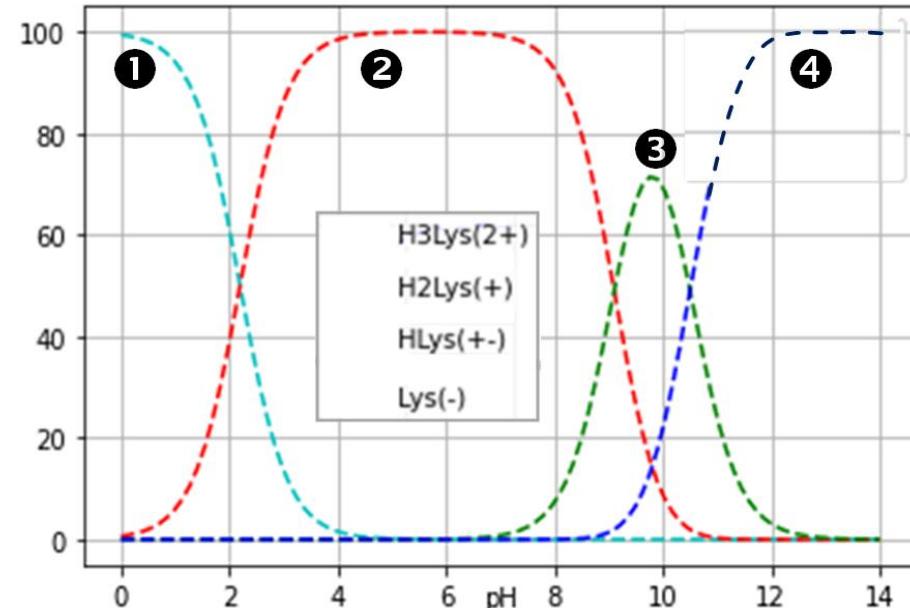
→ selon l'acide aminé considéré pour un pH donné .

Application = l'ELECTROPHORESE

1 H_2Ala^+ / **2** HAla^\pm / **3** Ala^-



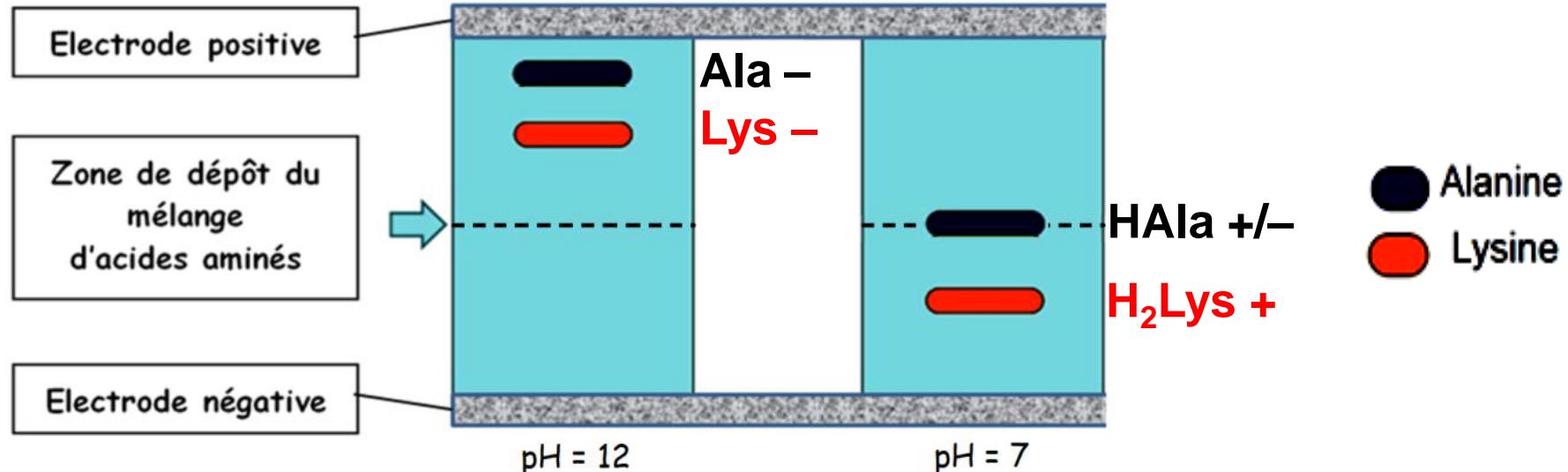
1 $\text{H}_3\text{Lys}^{2+}$ / **2** H_2Lys^+ / **3** HLys^\pm / **4** Lys^-



Alanine
Lysine

☞ 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**.

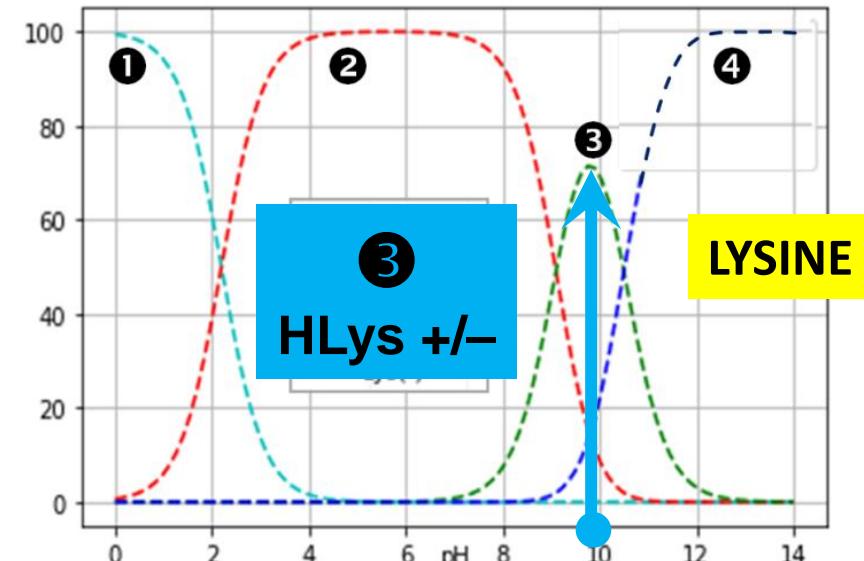
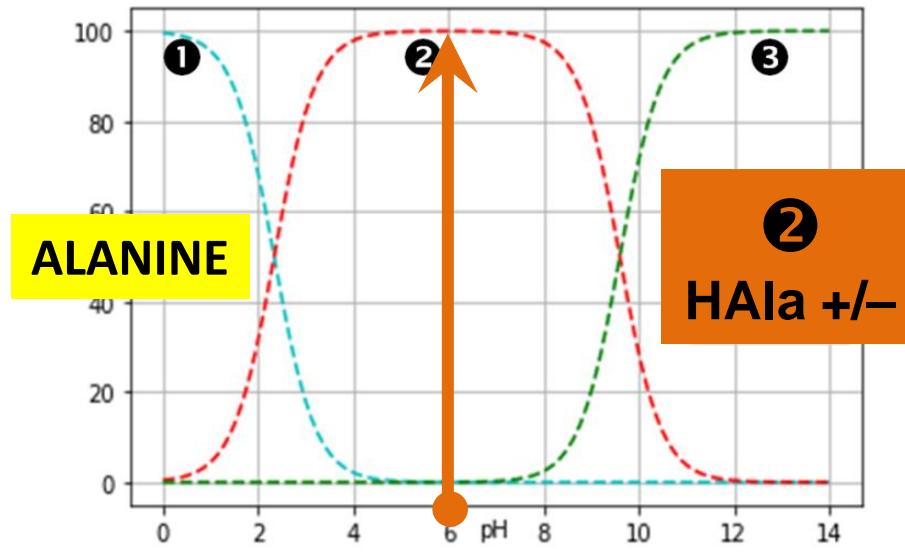
☞ Application 7 : Interpréter les résultats d'électrophorèse ci-dessus.

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.

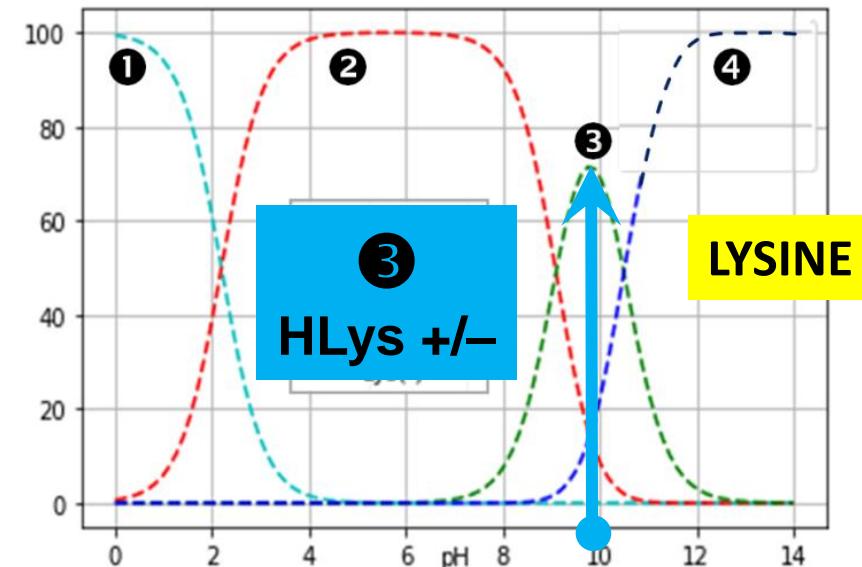
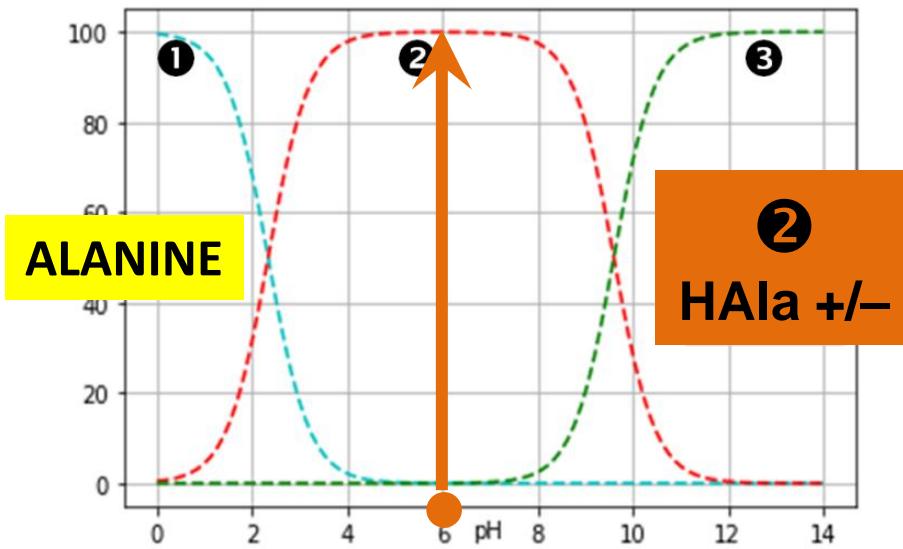
Les tables de données concernant les acides aminés mentionnent un pH particulier appelé « **point ISOELECTRIQUE** » :

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 ce 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 ce situent ces pH particuliers.



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

On peut montrer que

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

avec **pKa** et **pKa'** les **pK_a** des deux couples où le zwittérion 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 zwittérion 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 zwittérion 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 n'ont pas de ZONE COMMUNE avec un écart de pK_A supérieur à 3

Espèces INCOMPATIBLES
→ Réaction totale

Autres cas : Espèces COMPATIBLES avec réaction partielle possible

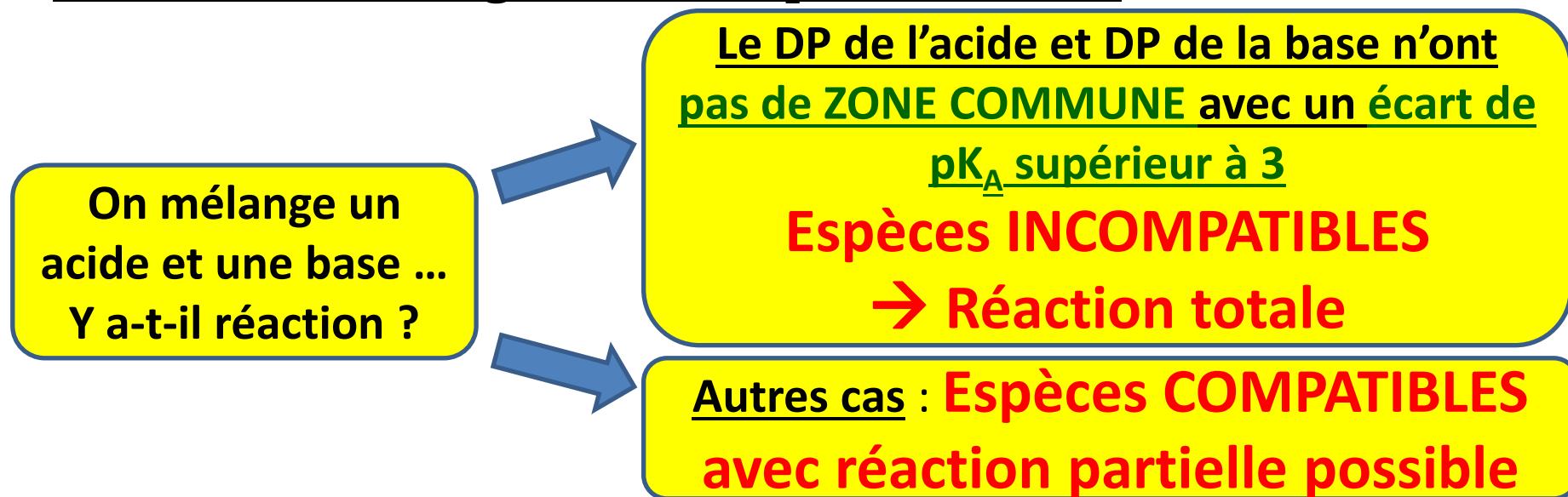
☞ **Application 9** : Dans quel sens se déplacent les acides aminés :

- 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

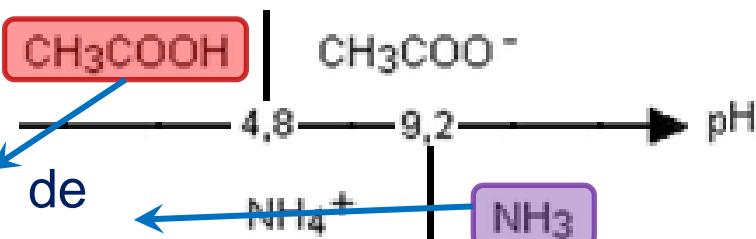
1) Aspect qualitatif

a/ Utilisation des diagrammes de prédominance

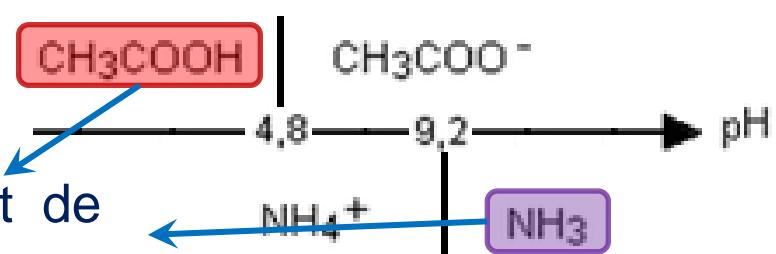


☞ **Application 10** : Un mélange contenant de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac évoluera-t-il ?

DP de CH_3COOH et de NH_3 disjoints avec écart de pK_A supérieur à 3 : il y a réaction totale



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



DP de CH_3COOH et de NH_3 disjoints avec écart de pK_A supérieur à 3 : il y a réaction totale

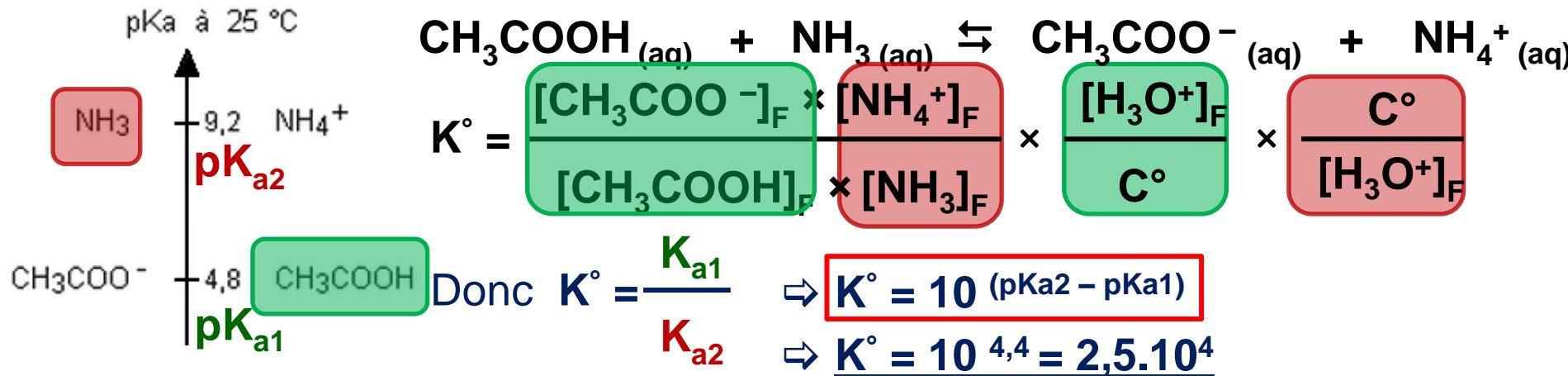


c/ Calcul d'une constante d'équilibre

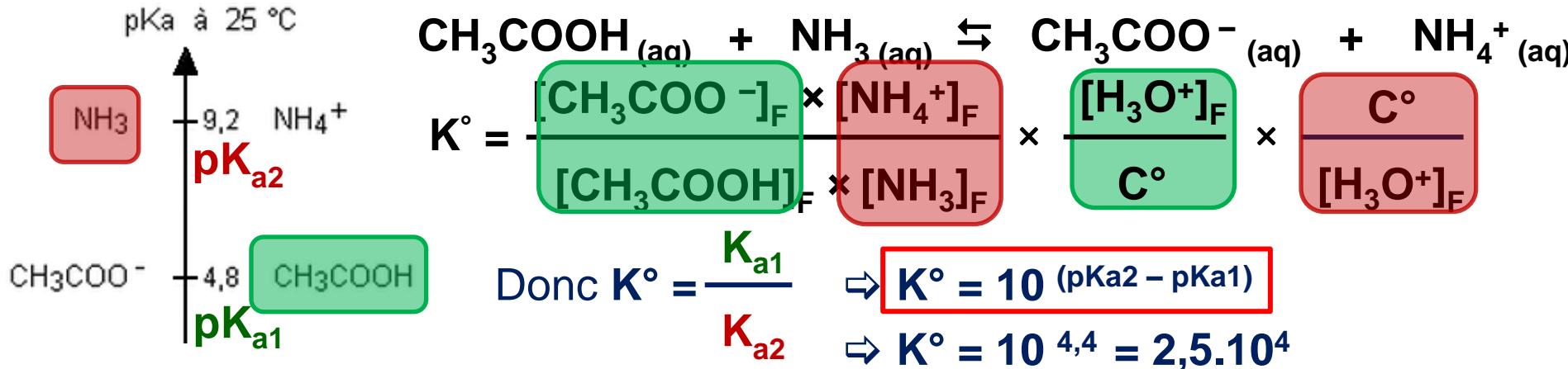
Rappels du Cours de Chimie 04 :

- 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

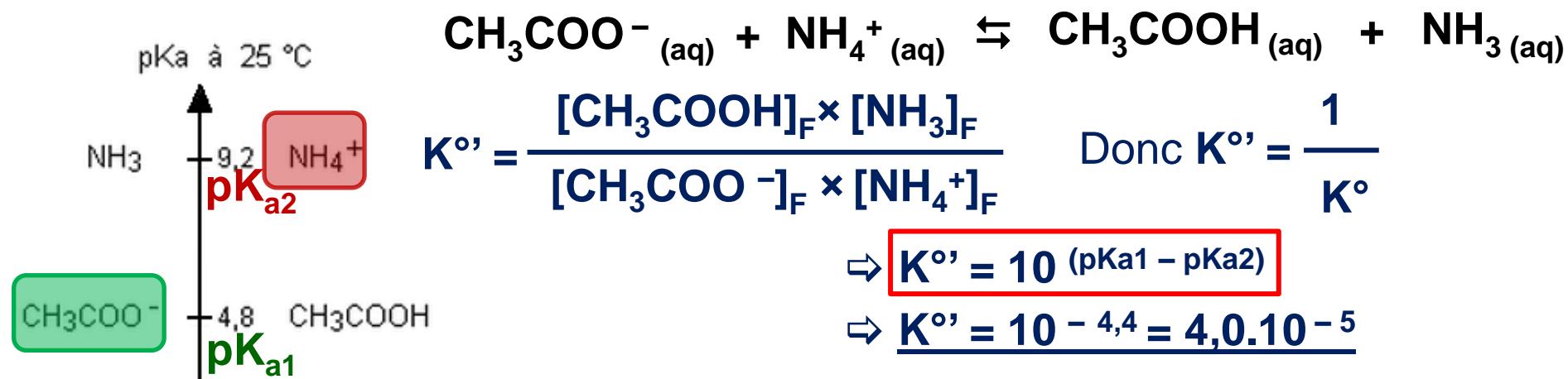
☞ Application 11 : a) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque en fonction des pK_A de ces deux couples.



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.

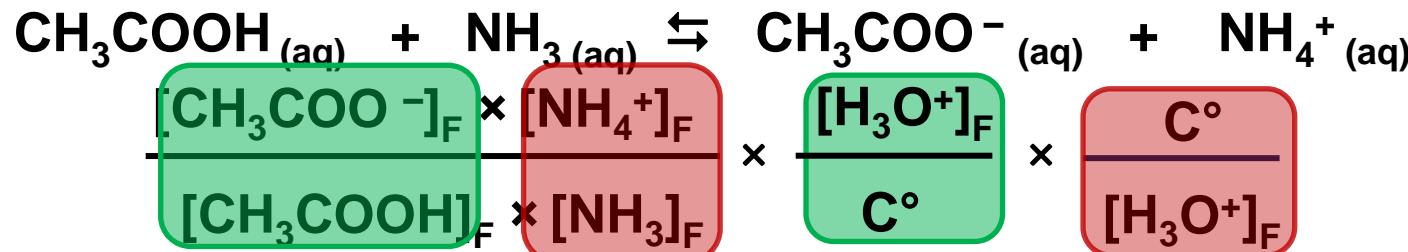
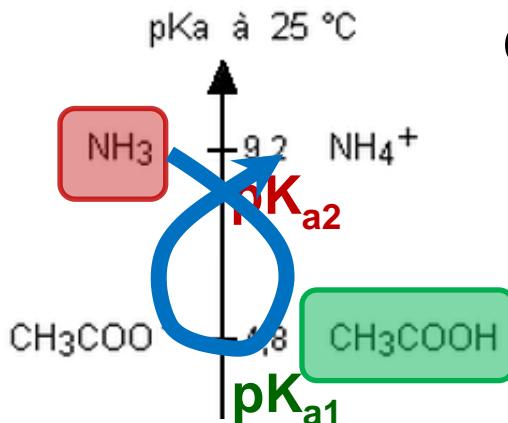


b) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions éthanoate et les ions ammonium en fonction des pK_A de ces deux couples.



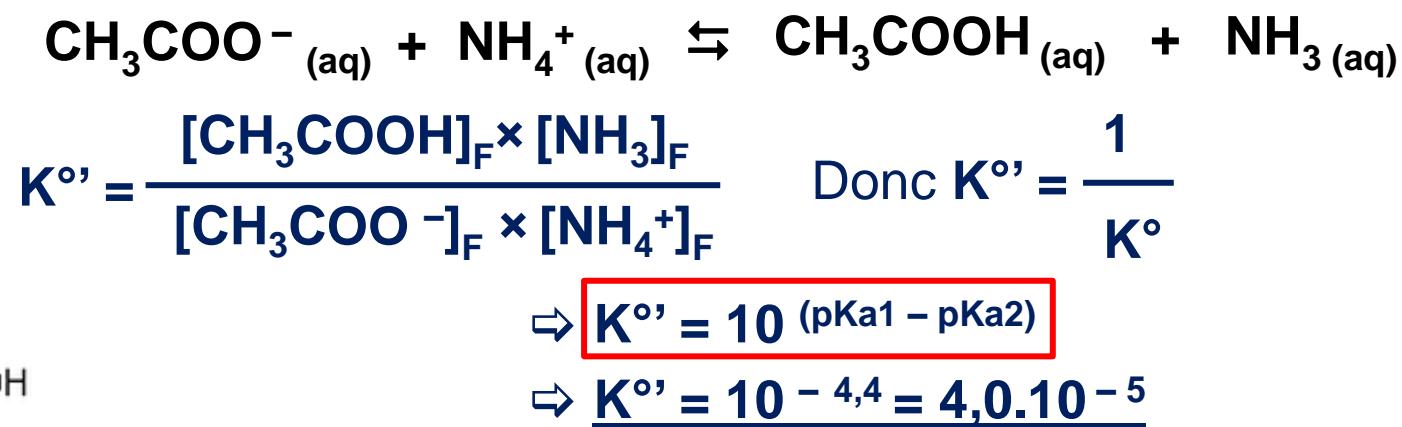
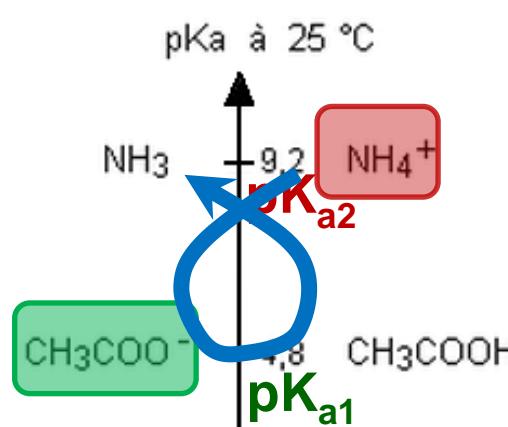
Conclusion : $K^\circ = 10^{pK_{\text{a}} (\text{réactif BASE}) - pK_{\text{a}} (\text{réactif ACIDE})}$

Application 11 :



$$\text{Donc } K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \Rightarrow K^\circ = 10^{(\text{pK}a_2 - \text{pK}a_1)}$$

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



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



Règle du GAMMA :

Sens des aiguilles d'une montre $\Rightarrow K^\circ = 10^{|\Delta\text{pK}a|}$

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

2) Aspect quantitatif

Méthode de la REACTION PRÉPONDERANTE

- 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 $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

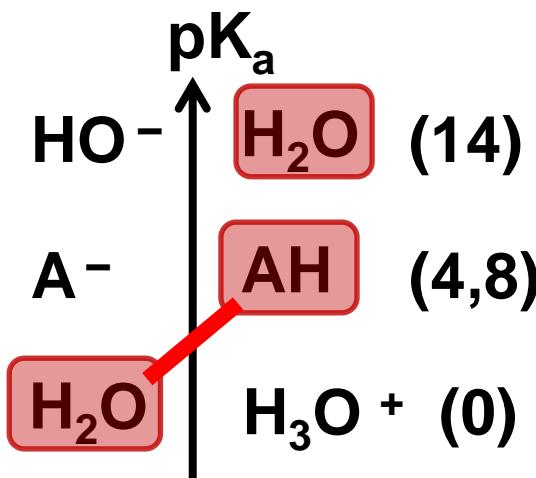
Données : $pK_{A1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $pK_{A2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$;

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

Données : $\text{pK}_{\text{A}1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;

Espèces initialement présentes

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



mol.L ⁻¹		CH_3COOH (aq)	$+ \text{H}_2\text{O}$ (l)	\rightleftharpoons	CH_3COO^- (aq)	$+ \text{H}_3\text{O}^+$ (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 : $K^\circ = 10^{(0 - 4,8)} = 10^{-4,8}$

$K^\circ < 10^{-3}$ 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	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$			
EI	C_1	Solvant	0	0
EF	$C_1 - x_F$	Solvant	x_F	x_F

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

$K^\circ < 10^{-3}$ 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 $x_F = \sqrt{K^\circ \times C_1 \times C^\circ}$

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

☞ 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 :

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ}}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1}$$

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

ou

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

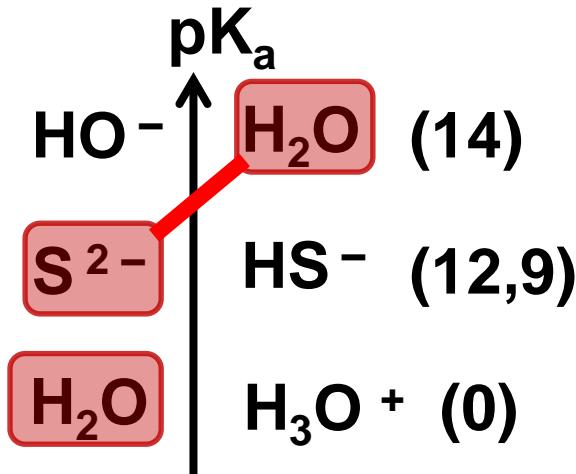
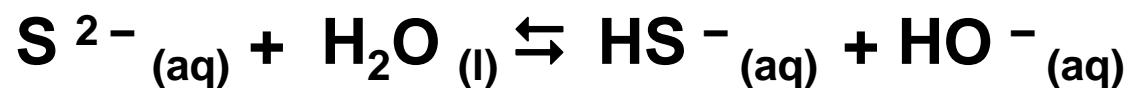
$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

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

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

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

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



ou

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$$

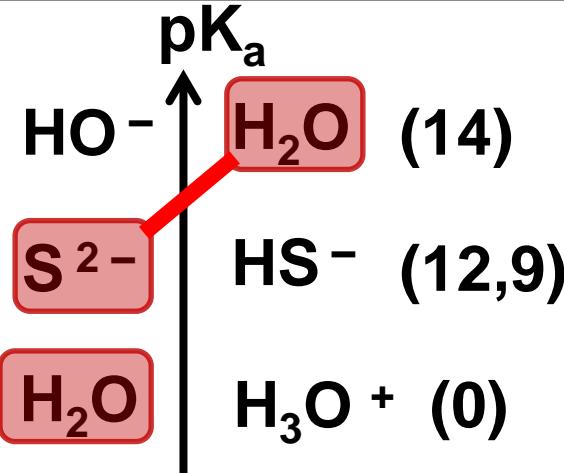
$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

$\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH_3COOH

☞ Application 12 : b) *Solution aqueuse de sulfure de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})}, \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$) 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

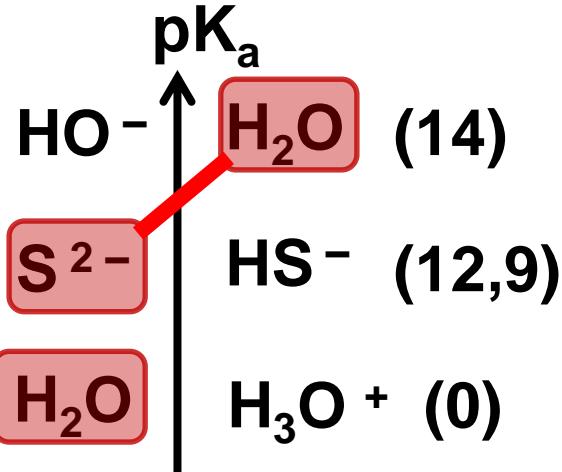


La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 14)} = 10^{-1,1}$

$10^{-3} < K^\circ < 10^3$: 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 :

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

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

mol.L ⁻¹	S^{2-} (aq)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	HS^- (aq)	+	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 :

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

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

2 racines sont solutions de ce polynôme :

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

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

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

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

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

2 racines sont solutions de ce polynôme :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

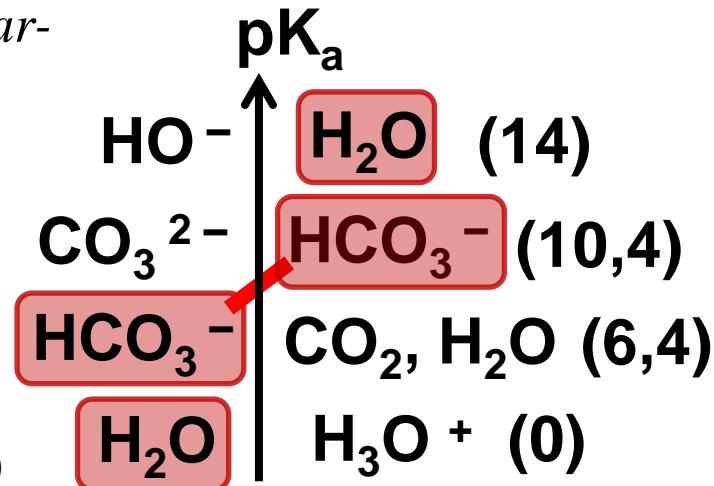
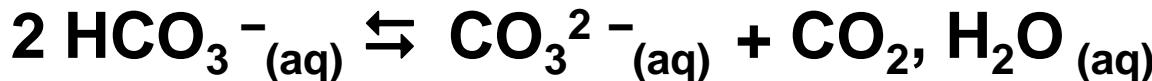
$$\text{pH} = 12,9 + \log \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-3}}$$

$\text{pH} < pK_{a2}$ 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 : $pK_{A3} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$
 $pK_{A4} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

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



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

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

$\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de HS^-

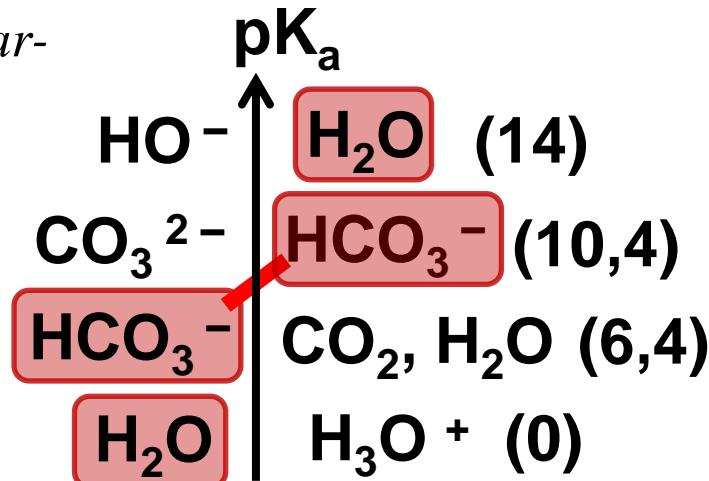
☞ Application 12 : c) Solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Données : $\text{pK}_{\text{A}3} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$

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

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

mol.L ⁻¹	$2 \text{ HCO}_3^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \text{ (aq)}$		
EI	C_1	0	0
EF	$C_1 - 2x_F$	x_F	x_F



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

mol.L^{-1}	$2 \text{ HCO}_3^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O (aq)}$
EI	C_1
EF	$C_1 - 2x_F$

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 LIMITÉE

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

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

Soit

$$x_F = \frac{C_1 \sqrt{K^\circ}}{1 + 2 \sqrt{K^\circ}}$$

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

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 :

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

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

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

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

Soit

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

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 :

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

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

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

ou

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

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

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

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 :

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

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

pH = 8,4

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

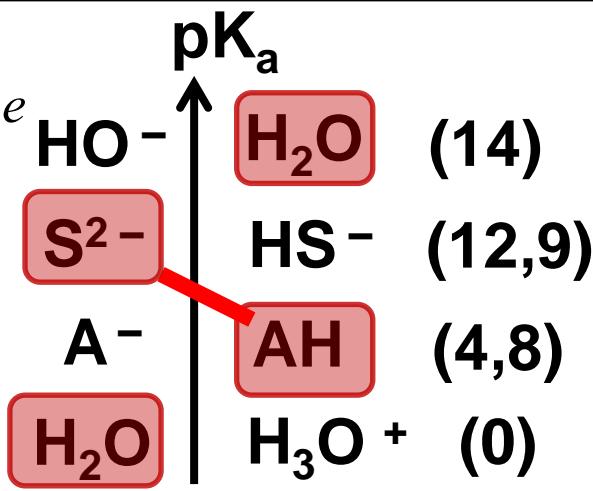
$$\text{pH} = 10,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-3}}$$

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

☞ ☞ Application 12 :) 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 de sulfure de sodium à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

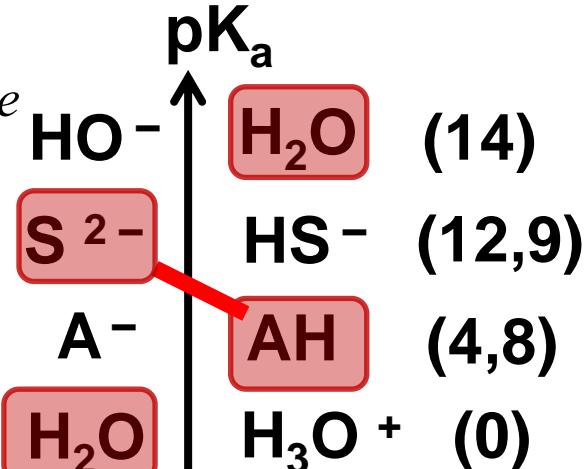
La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



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 de sulfure de sodium à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{\text{A}1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$;

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



mol.L ⁻¹	CH_3COOH (aq)	S^{2-} (aq)	CH_3COO^- (aq)	HS^- (aq)
EI	$C_1 / 2$	$C_2 / 2$	0	0
EF	$C_1 / 2 - x_F$	$C_2 / 2 - x_F$	x_F	x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 4,8)} = 10^{8,1}$

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

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 : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{S}^{2-}]_F = \epsilon$ (quantité infime)

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

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

mol.L^{-1}	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HS}^-_{(\text{aq})}$
EI	$C_1 / 2$		$C_2 / 2$		0		0
EF	$C_1 / 2 - x_F$		$C_2 / 2 - x_F$		x_F		x_F

La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{(12,9 - 4,8)} = 10^{8,1}$

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

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 : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{S}^{2-}]_F = \epsilon$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{HS}^-]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

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

mol.L^{-1}	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HS}^-_{(\text{aq})}$
EI	$C_1 / 2$		$C_2 / 2$		0		0
EF	$C_1 / 2 - x_F$		$C_2 / 2 - x_F$		x_F		x_F

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

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{S}^{2-}]_F = \mathcal{E}$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{HS}^-]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Or, } K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{HS}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{S}^{2-}]_F} = \frac{x_F^2}{\mathcal{E}^2} \leftrightarrow \boxed{\mathcal{E} = \frac{x_F}{\sqrt{K^\circ}}}$$

$$\mathcal{E} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10^{8,1}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\mathcal{E} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

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

Bilan de matière : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{S}^{2-}]_F = \mathcal{E}$ (quantité infime)
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{HS}^-]_F = x_F = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Or, } K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F \times [\text{HS}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F \times [\text{S}^{2-}]_F} = \frac{x_F^2}{\mathcal{E}^2} \leftrightarrow \boxed{\mathcal{E} = \frac{x_F}{\sqrt{K^\circ}}}$$

$$\mathcal{E} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10^{8,1}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\mathcal{E} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

pH de la solution :

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

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{4,5 \cdot 10^{-7}}$$

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

ou

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

$$\text{pH} = 12,9 + \log \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{5,0 \cdot 10^{-3}}$$

☞ Application 12 : d) $pK_{A_1} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 $pK_{A_2} (\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12,9$;

pH de la solution :

$$\boxed{\text{pH} = pK_{a_1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{4,5 \cdot 10^{-7}}$$

pH = 8,8

ou $\boxed{\text{pH} = pK_{a_2} + \log \frac{[\text{S}^{2-}]_F}{[\text{HS}^-]_F}}$

$$\text{pH} = 12,9 + \log \frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-3}}$$

$pK_{a_1} < \text{pH} < pK_{a_2}$ ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH_3COO^- et dans le DP de HS^-

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, $\text{pH} = pK_a$ 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.

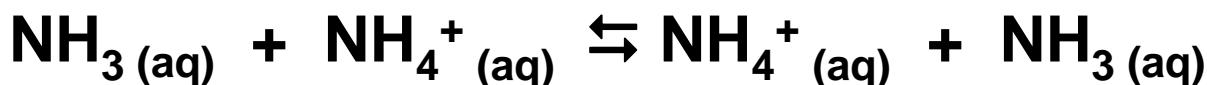
Le pH de cette solution varie le moins pour des proportions équimolaires en **AH** et **A⁻** (dans ce cas, pH = pK_a du couple).

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 $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

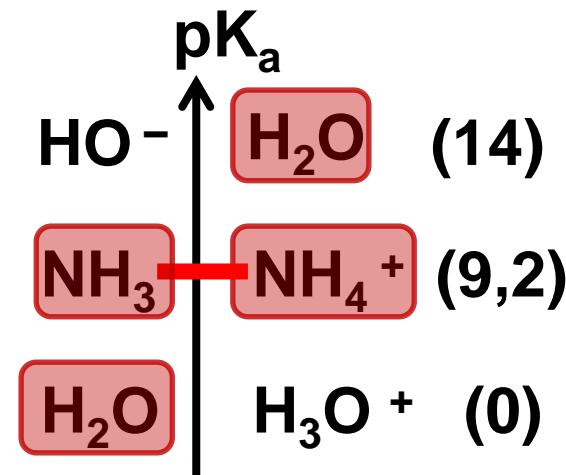
Données : $\text{pK}_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.

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 :

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

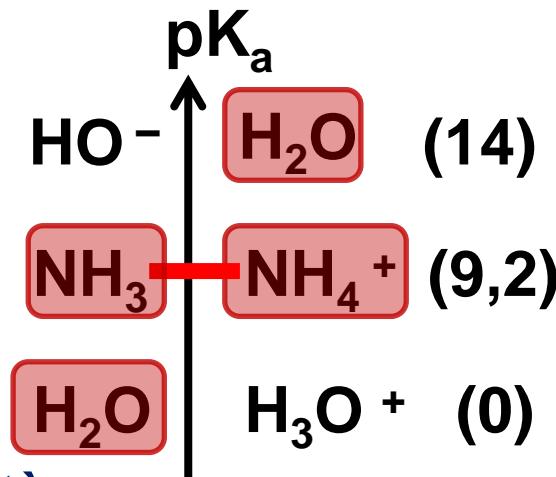
Or, $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$

donc

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}}$$

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

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



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

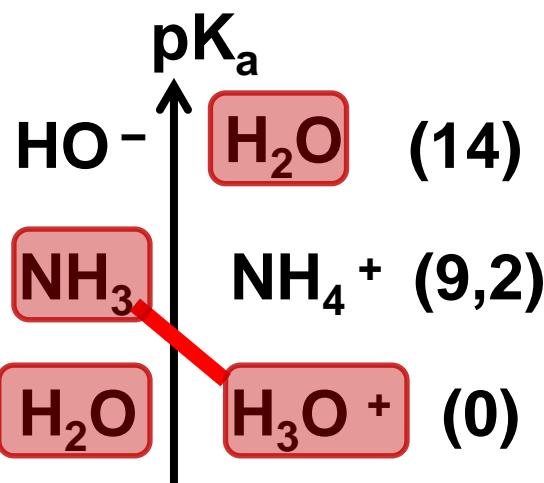
$$\text{Or, } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$$

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

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

pH = 9,0

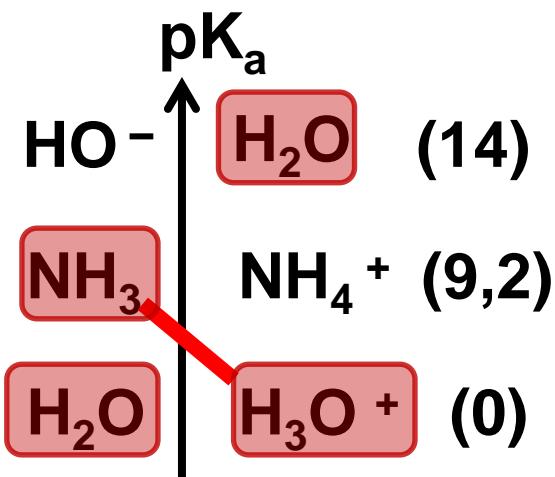
☞ Application 13 : b) Montrer que le mélange de $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3 \text{(aq)}$ à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_3 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$, $\text{Cl}^- \text{(aq)}$) à $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 ($\xi_F = \xi_{\max}$)

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

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

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

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	$C_1 V_1$		$C_3 V_3$		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 ($\xi_F = \xi_{\max}$)

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

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

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

pH de la solution :

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

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

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

$\text{pH} = 9,0$

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 :

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

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

soit

pH = 9,0

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

→ Les solutions tampon en milieu biologique

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



2 Systèmes TAMPON

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

☞ 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 : $\text{p}K_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$ à 37°C).

► Les solutions tampon en milieu biologique

2 Systèmes TAMPON

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

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

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

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