

# - Equilibres acido-basiques en solution aqueuse -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couple acide-base.</li> <li>- Constante d'acidité <math>K_a</math> d'un couple, constantes d'acidité des deux couples acide-base de l'eau.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconnaître un couple acide-base.</li> <li>- Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution : tracé et exploitation.</li> <li>- Application aux acides aminés, point isoélectrique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance.</li> <li><b>(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.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes d'acidité des couples mis en jeu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.</li> <li>- 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.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 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.</li> <li>- 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.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 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 <math>K_a</math>).</li> <li>- Citer l'influence de la constante d'acidité <math>K_a</math> 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.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse.</li> <li>- Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires.</li> <li>- 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.</li> <li><b>- (TP) Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solutions tampons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Citer les propriétés d'une solution tampon et les relier à sa composition.</li> <li>- Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques et géologiques.</li> </ul>

# 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 :

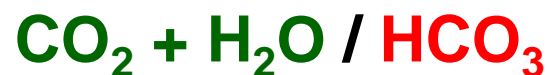
- $CH_3COOH$  est un acide : en quelle espèce chimique est-il susceptible de se transformer ?  
L'**acide éthanoïque** se transformera en  $CH_3COO^-$  (**ion éthanoate**)
- $NH_3$  est une base : en quelle espèce chimique est-elle susceptible de se transformer ?  
L'**ammoniaque** se transformera en  $NH_4^+$  (**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**)

- $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide : en quelles espèces chimiques est-il susceptible de se transformer ? L'**acide phosphorique** se transformera en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  puis en  $\text{HPO}_4^{2-}$  et enfin en  $\text{PO}_4^{3-}$  (**ion phosphate**)
- $\text{CO}_3^{2-}$  est une dibase : en quelles espèces chimiques est-elle susceptible de se transformer ? L'**ion carbonate** se transformera en  $\text{HCO}_3^-$  (**ion hydrogénocarbonate**) puis en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , identique à  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (**dioxyde de carbone aqueux**)

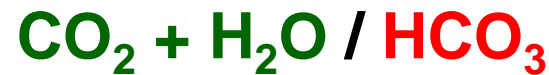
### COUPLE Acide/Base

- ☛ 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<sup>-</sup>** sa base conjuguée, l'écriture **AH / A<sup>-</sup>** 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.

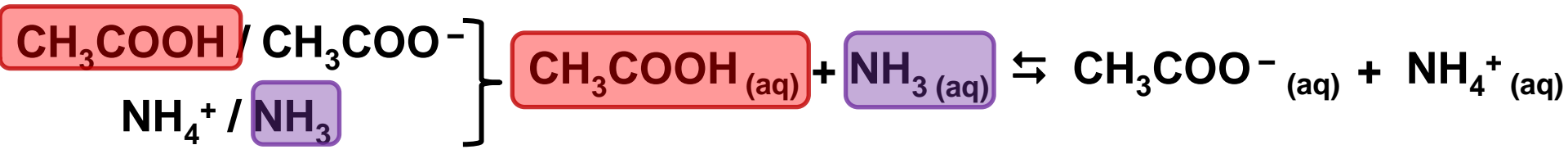


**REACTION acido-basique**

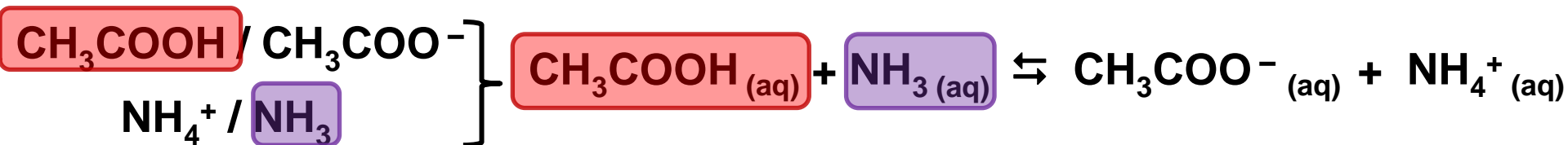
☛ Une REACTION acido-basique est une réaction chimique au cours de laquelle l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  d'un couple  $\text{A}_1\text{H} / \text{A}_1^-$  cède un proton  $\text{H}^+$  à la base  $\text{A}_2^-$  d'un couple  $\text{A}_2\text{H} / \text{A}_2^-$ .

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.

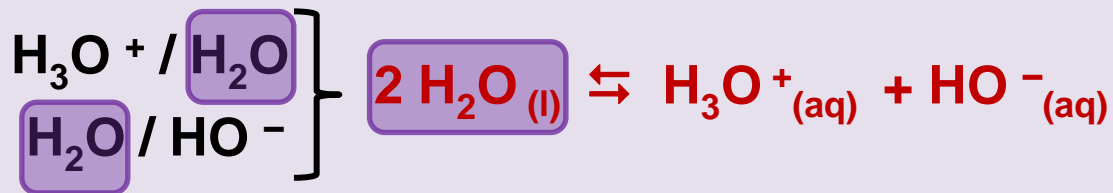


➤ **Application 4** : Ecrire l'équation chimique relative à la transformation chimique se produisant entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.



## 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  $\text{H}^+$  qui sera récupéré par d'autres molécules d'eau (base de Brønsted) selon l'équation chimique :



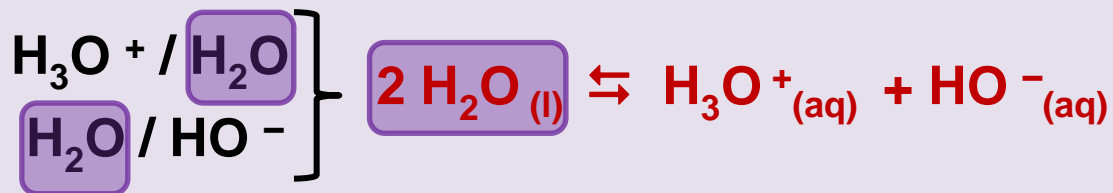
Constante d'équilibre :

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

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

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 :



Propriété : Une solution d'acide fort à la concentration molaire C contient des ions  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  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<sup>ère</sup> 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 :





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

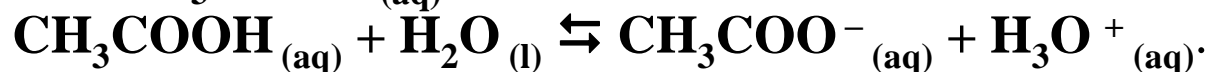
Constante d'équilibre = Constante d'acidité :

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

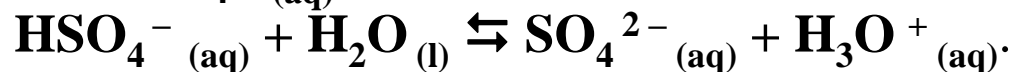
Grandeurs associés :  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$  ;  $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$

Exemples :

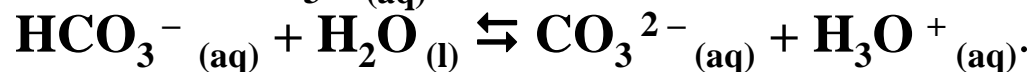
- l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  :



- l'ion 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 :  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$  ;  $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$

### ➔ 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  $\tau_F$  pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^{\circ}\text{C}$

Nom de l'acide faible	$K_A$	$\text{p}K_A$	$\tau_F$
Acide chloreux $\text{HClO}_2$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	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  $\text{p}K_A$  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  $\tau_F$  pour différentes solutions d'acide faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

Nom de l'acide faible	$K_A$	$pK_A$	$\tau_F$
Acide chloreux $\text{HClO}_2$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	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  $\tau_F$  pour des solutions d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté variables à  $25^\circ\text{C}$

Concentration molaire en soluté apporté	$\tau_F$
$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	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 :  $A^{-}(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons AH(\text{aq}) + HO^{-}(\text{aq})$

Exemples :

- l'ammoniaque  $NH_3(\text{aq})$  :  $NH_3(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons NH_4^{+}(\text{aq}) + HO^{-}(\text{aq})$ .
- l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^{-}(\text{aq})$  :  $HCO_3^{-}(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons CO_2, H_2O(\text{aq}) + HO^{-}(\text{aq})$
- l'ion carbonate  $CO_3^{2-}(\text{aq})$  :  $CO_3^{2-}(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(\text{aq}) + HO^{-}(\text{aq})$ .

➔ **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  $\tau_F$  pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^{\circ}\text{C}$

Nom de la base faible	$K_A$	$pK_A$	$\tau_F$
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**

➔ 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  $\tau_F$  pour différentes solutions de base faible de concentration molaire en soluté apporté  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$

Nom de la base faible	$K_A$	$pK_A$	$\tau_F$
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  $\tau_F$  pour des solutions d'ammoniaque de concentration molaire en soluté apporté variables à  $25^\circ\text{C}$

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

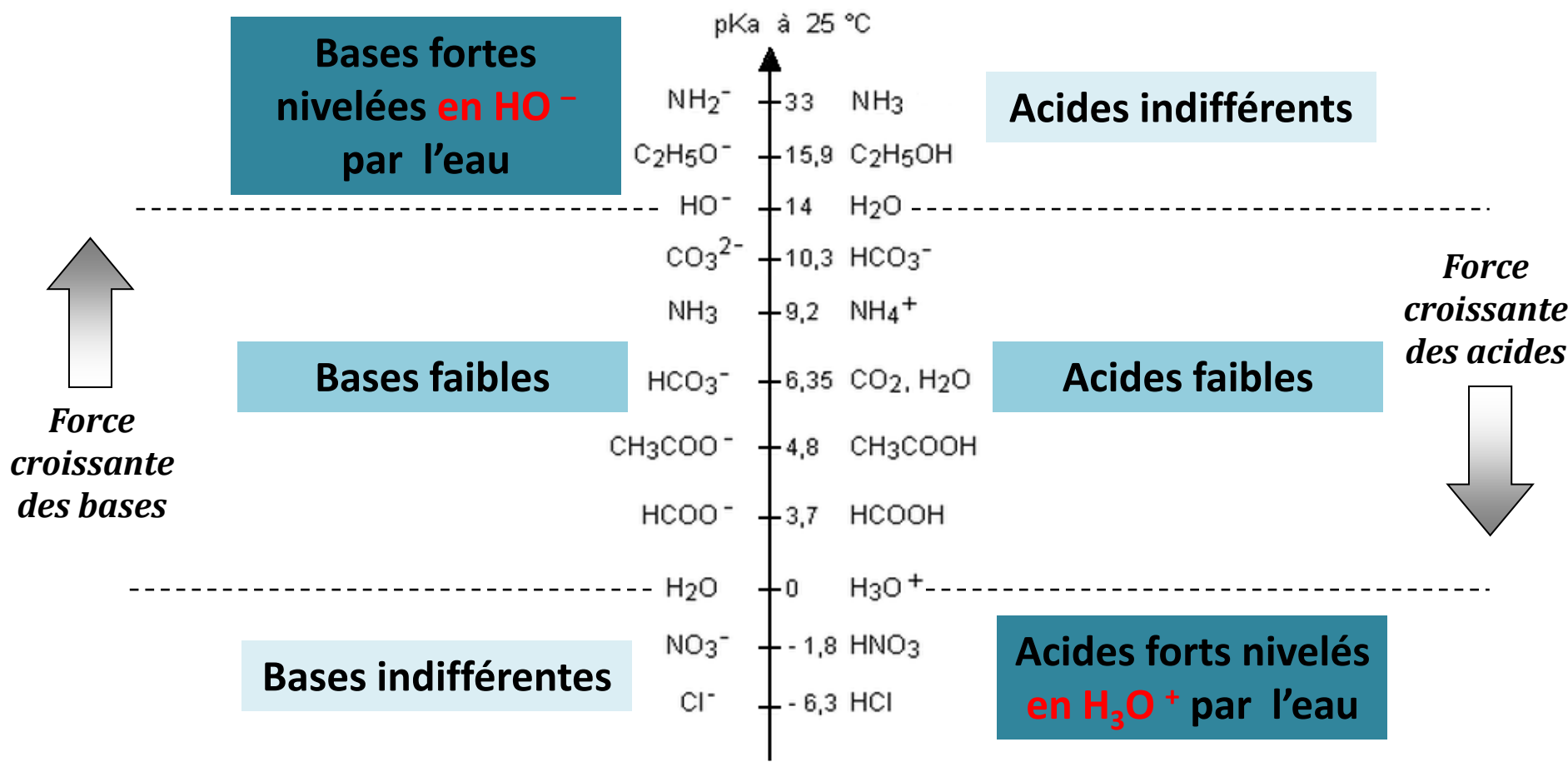
Plus une base est diluée, plus sa réaction avec l'eau est favorisée dans le sens direct

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

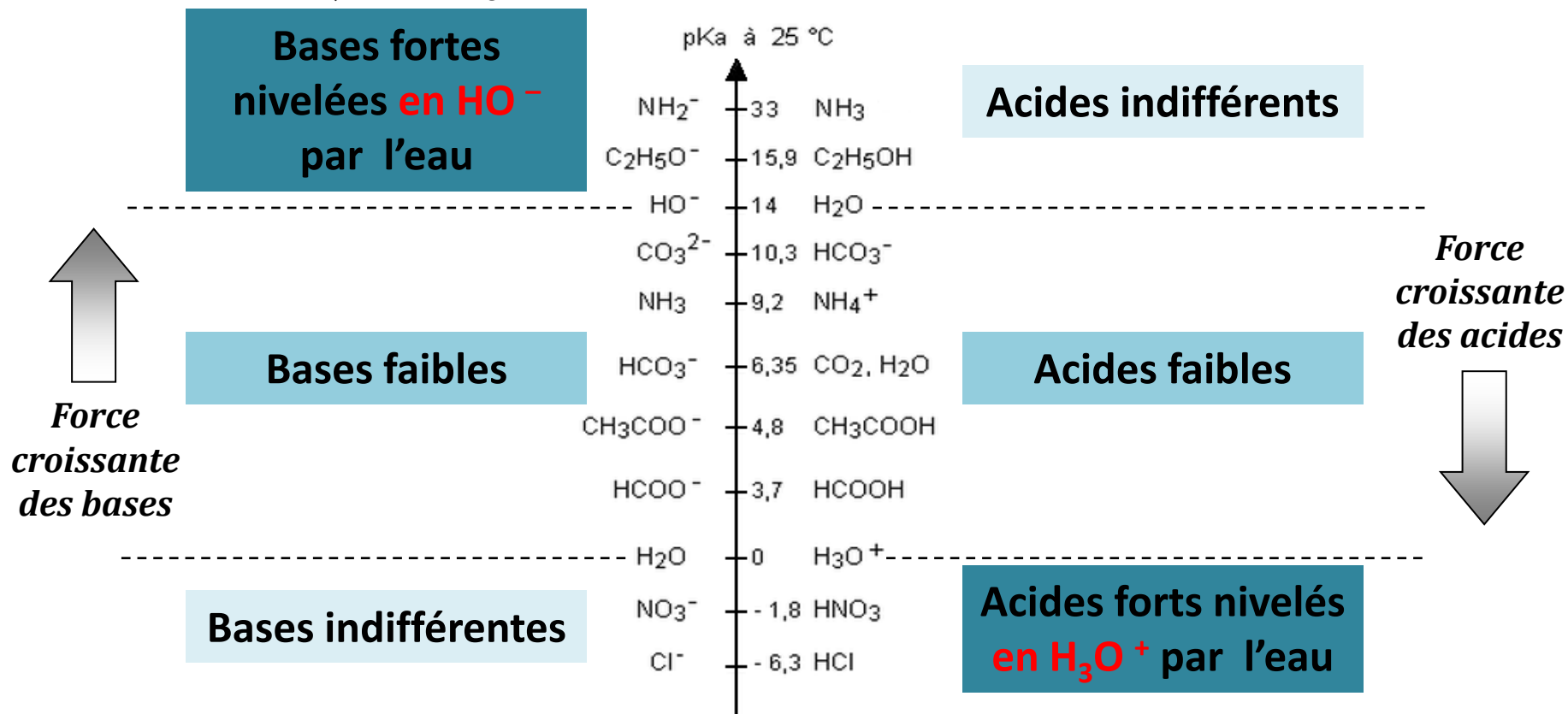
Les bases faibles les plus « fortes » sont celles qui ont les  $pK_A$  les plus **GRANDS**

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

2) Classification sur une échelle d'acidité :



## 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:

- $\text{mol.L}^{-1}$  (purple) points to  $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$
- $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (purple) points to  $C^\circ$
- $\emptyset$  (purple) points to the activity symbol  $a$



# III- Répartition des espèces acido-basiques selon le pH

## 1) Définition du pH d'une solution aqueuse

Pour des solutions diluées :

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

$\text{mol.L}^{-1}$  (pointing to  $[\text{H}_3\text{O}^+]_F$ )

$1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pointing to  $C^\circ$ )

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

Le pH dépend donc de la concentration molaire en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 :  $[H_3O^+]_F > [HO^-]_F \Rightarrow \text{pH} < 7$
- NEUTRE si :  $[H_3O^+]_F = [HO^-]_F \Rightarrow \text{pH} = 7$
- BASIQUE si :  $[H_3O^+]_F < [HO^-]_F \Rightarrow \text{pH} > 7$

### 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

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

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

### Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A<sup>-</sup> si :

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

♦ A<sup>-</sup> prédomine sur AH si :

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

Domaine de prédominance de AH

Domaine de prédominance de A<sup>-</sup>

pK<sub>a</sub>

pH

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

### a/ Principe de construction

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

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

### Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur  $A^-$  si :

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

Domaine de prédominance de AH

♦  $A^-$  prédomine sur AH si :

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

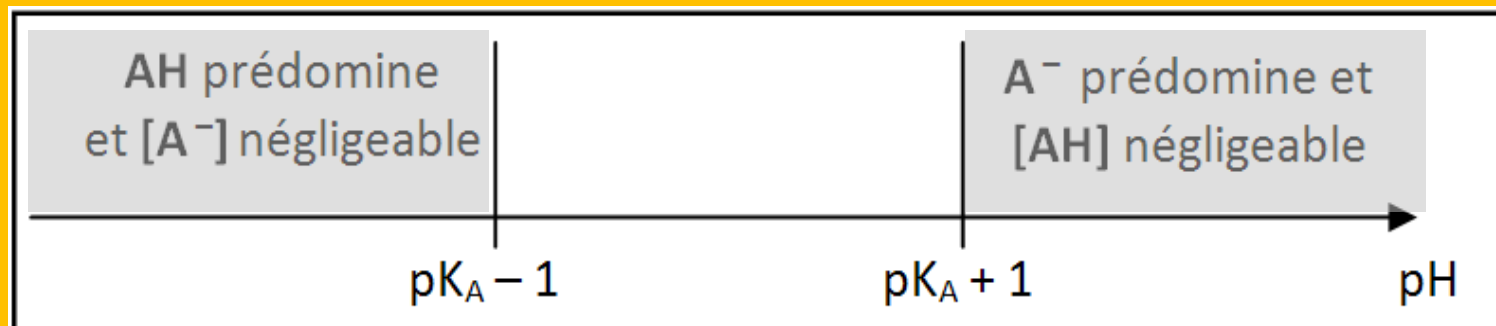
Domaine de prédominance de  $A^-$

$\text{p}K_a$

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

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

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

### Relation de Henderson

♦ AH prédomine sur A<sup>-</sup> si :

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

♦ A<sup>-</sup> prédomine sur AH si :

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

Domaine de prédominance de AH

Domaine de prédominance de A<sup>-</sup>

pK<sub>a</sub>

pH

✂ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple



DP de CH<sub>3</sub>COOH

DP de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

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  $A^-$

$\text{pK}_a$

pH

✎ Application 5 : Dessiner le diagramme de prédominance du couple



DP de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

DP de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

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  $\text{pK}_A$  ( $\text{pK}_{A1} = 1,2$  ;  $\text{pK}_{A2} = 4,3$ ).

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

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

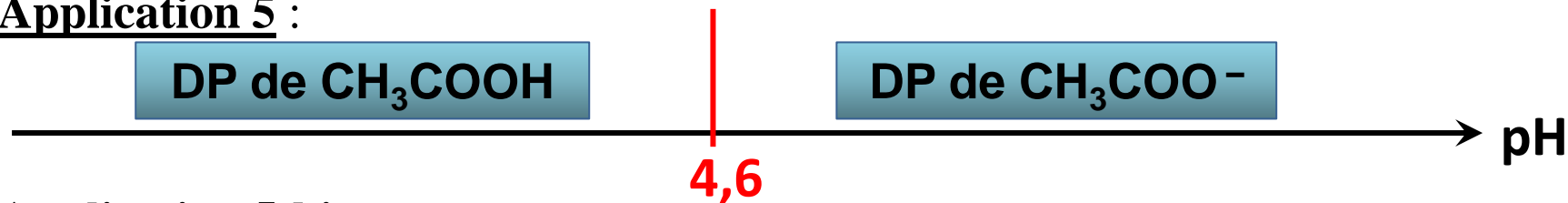
DP de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1,2

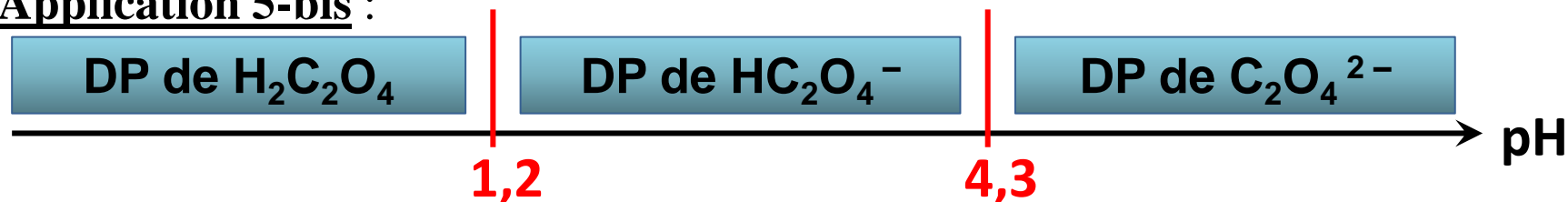
4,3

pH

🔗 Application 5 :

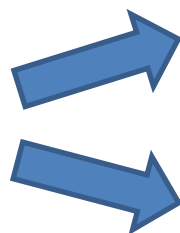


🔗 Application 5-bis :



**b/ Application aux acides aminés**

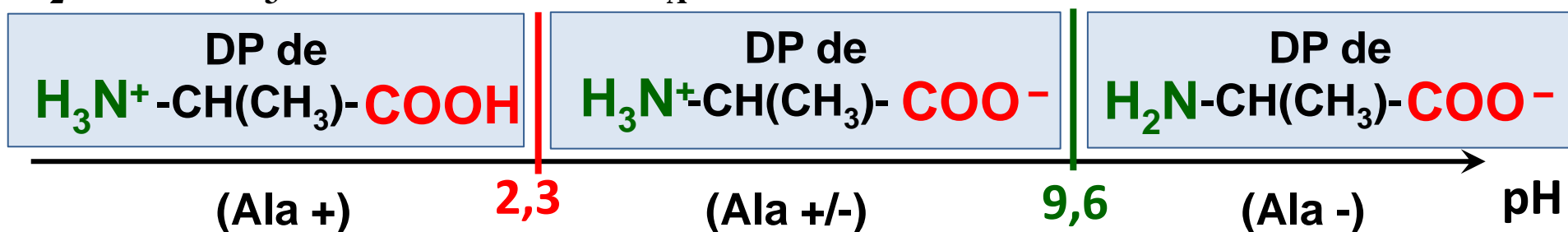
groupes **CARBOXYLE** et **AMINO** ayant des propriétés acido-basiques



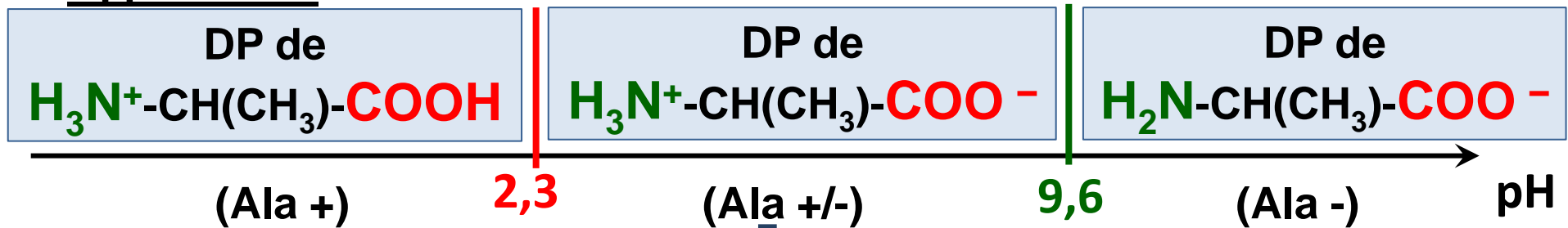
groupe **CARBOXYLE** = acide faible  
 $\text{pK}_A (\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-) \approx 1-4$

groupe **AMINO** = base faible  
 $\text{pK}_A (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) \approx 8-11$

🔗 Application 6 : Dessiner le diagramme de prédominance de l'alanine de formule  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  dont les  $\text{pK}_A$  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

$$\%(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} + [CH_3COO^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}}$$

$$\text{Or, } K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} \times C^\circ}$$

$$\text{donc } \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{K_A \times C^\circ}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_A} \times C^\circ}{10^{-pH} \times C^\circ} = 10^{pH-pK_A}$$

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

#### a/ Principe de construction

$$\%(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} + [CH_3COO^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}}}$$

$$\text{Or, } K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} \times C^\circ}$$

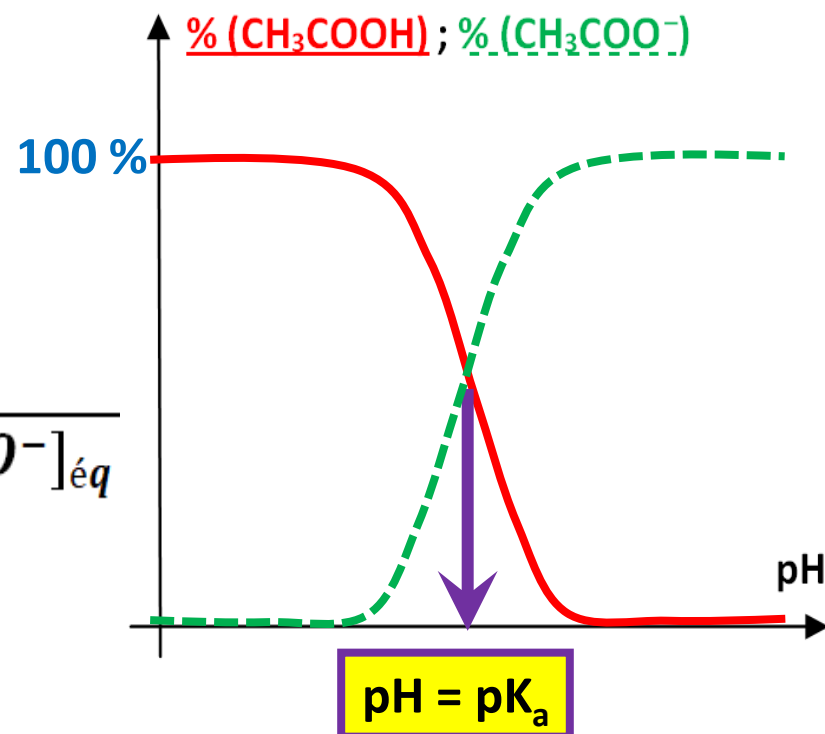
$$\text{donc } \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{K_A \times C^\circ}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_A} \times C^\circ}{10^{-pH} \times C^\circ} = 10^{pH-pK_A}$$

$$\%(CH_3COOH) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}}$$

De même :

$$\%(CH_3COO^-) = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} + [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}$$

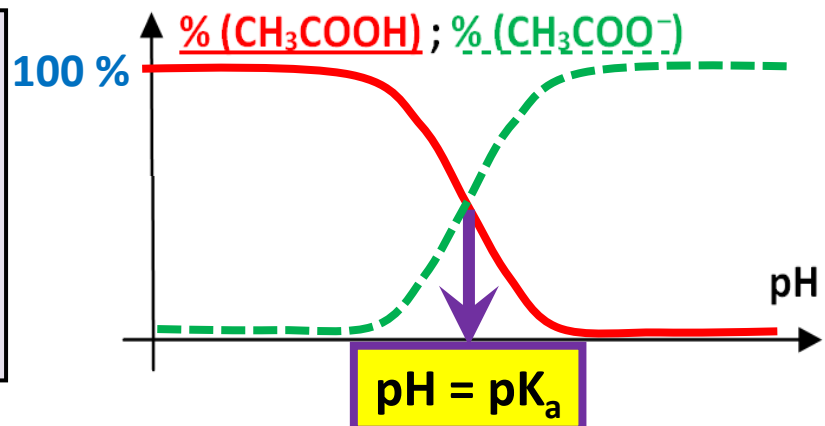
$$\%(CH_3COO^-) = \frac{10^{pH-pK_A}}{1 + 10^{pH-pK_A}}$$



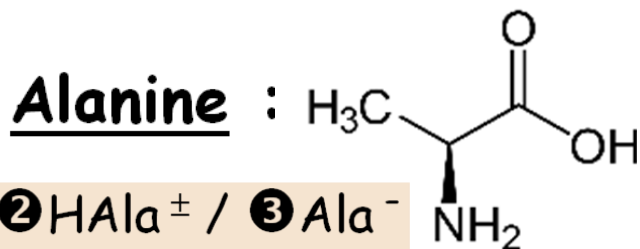


## Quelle grandeur peut-on relever ?

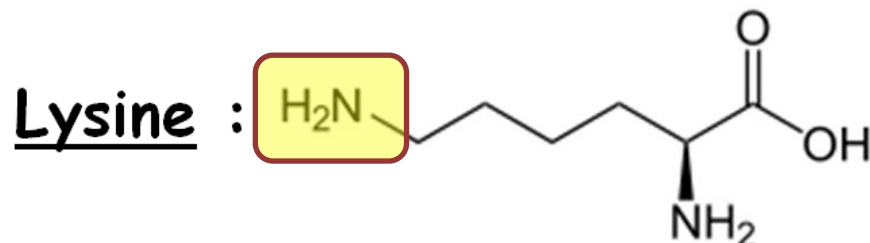
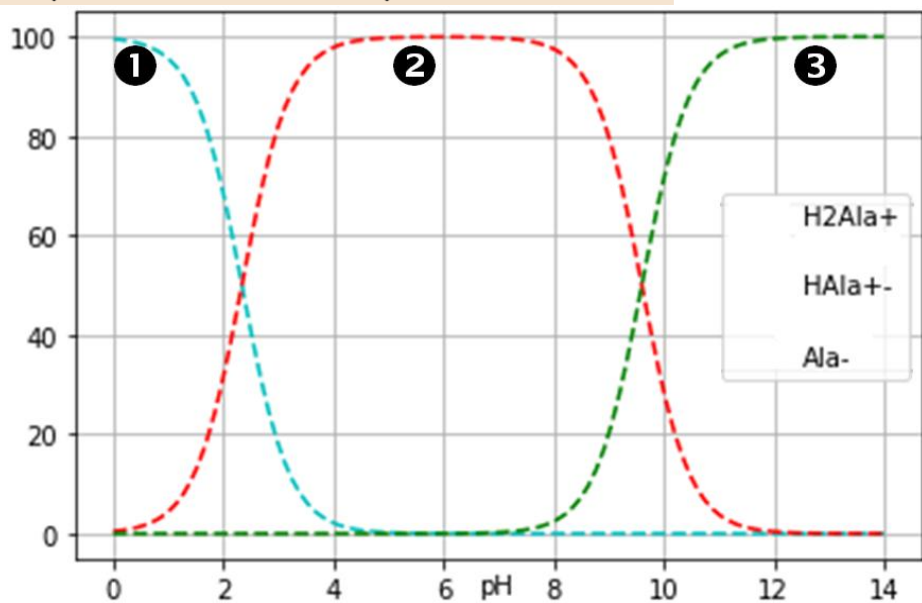
On détermine **la valeur du  $pK_A$**  d'un couple  $AH / A^-$  en repérant la valeur de **l'abscisse du point de croisement entre les courbes représentatives de  $AH$  et de  $A^-$** .



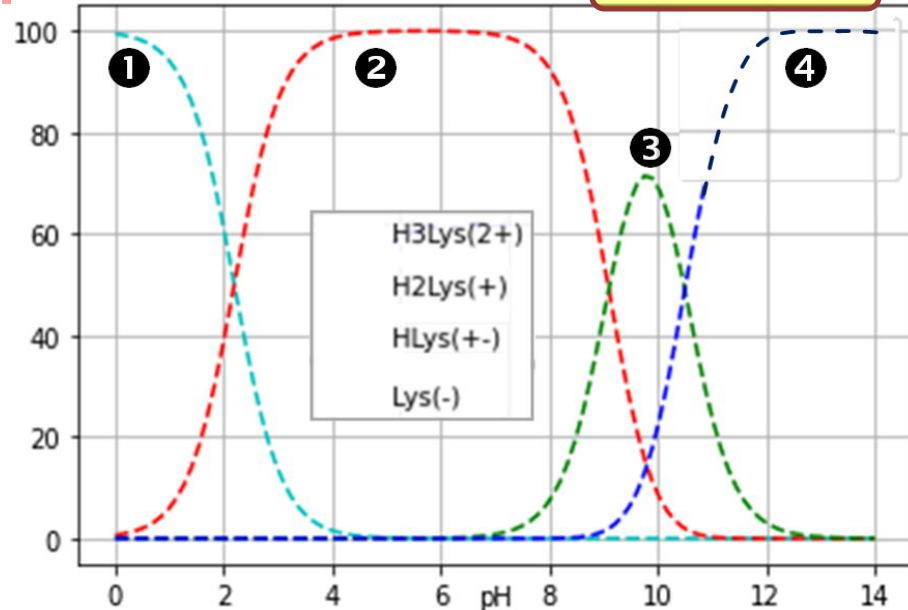
## b/ Application aux acides aminés



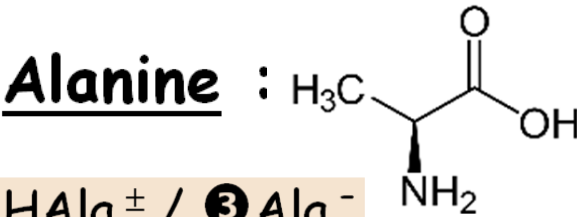
①  $H_2Ala^+$  / ②  $HAla^\pm$  / ③  $Ala^-$   
 $pK_{A1} = 2,3$  ;  $pK_{A2} = 9,6$



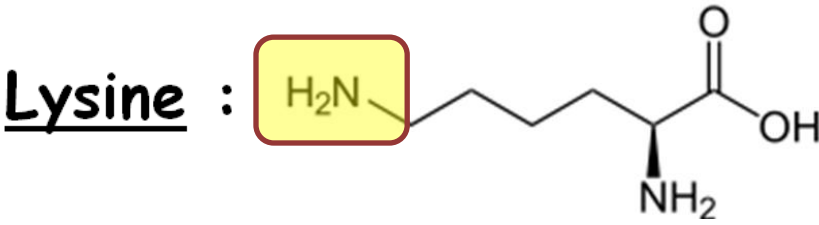
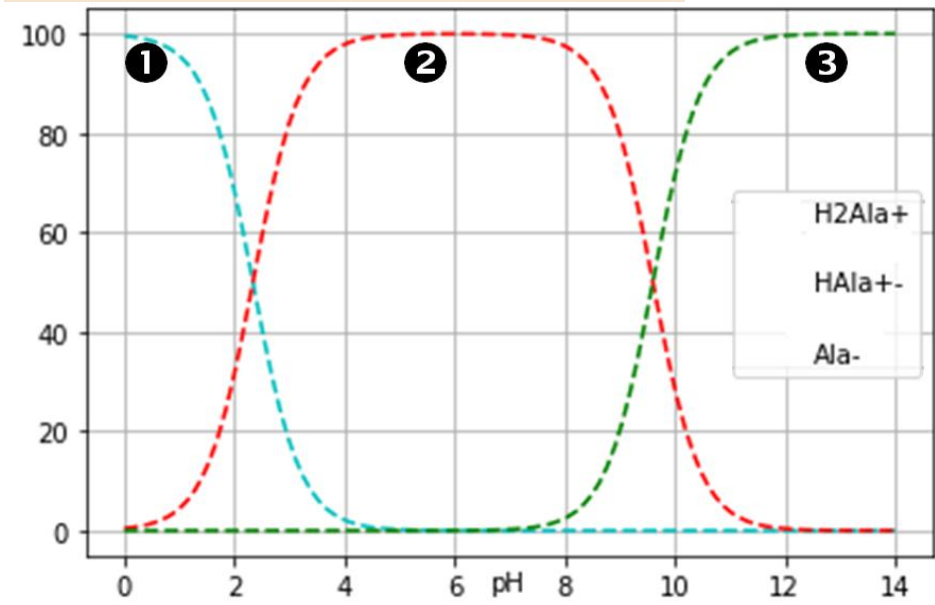
①  $H_3Lys^{2+}$  / ②  $H_2Lys^+$  / ③  $HLys^\pm$  / ④  $Lys^-$   
 $pK_{A1} = 2,2$  ;  $pK_{A2} = 9,1$  ;  $pK_{A(R)} = 10,5$



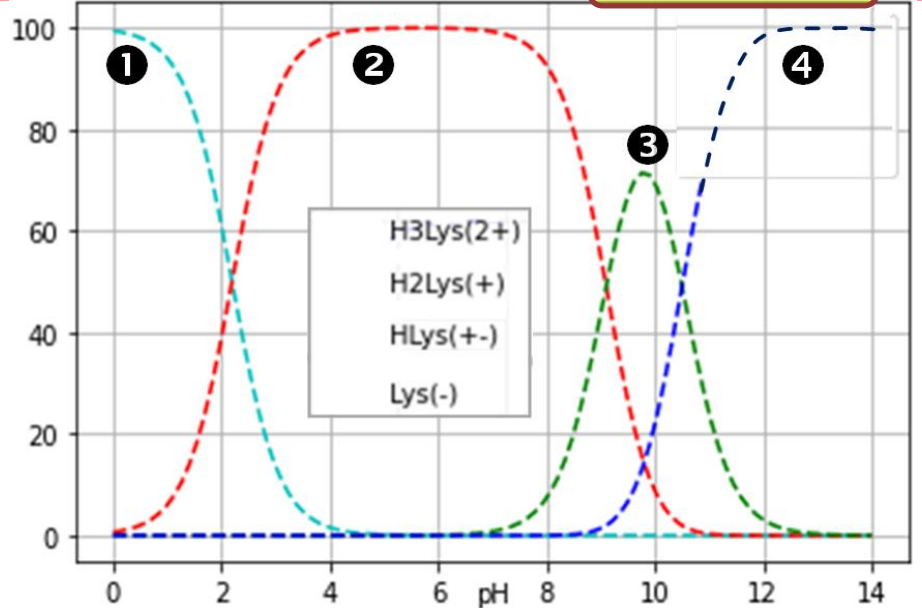
**b/ Application aux acides aminés**



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

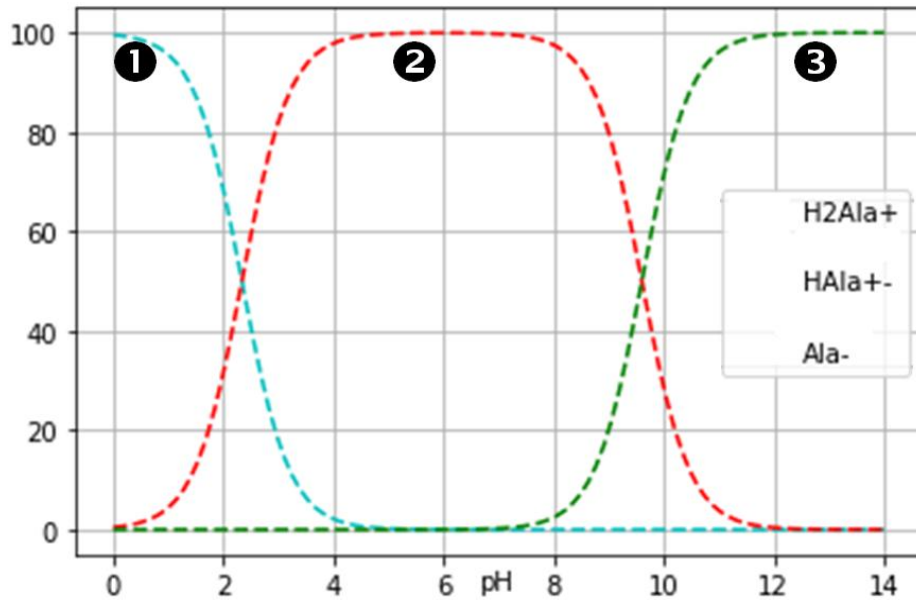


La charge globale que portent les acides aminés diffère donc :

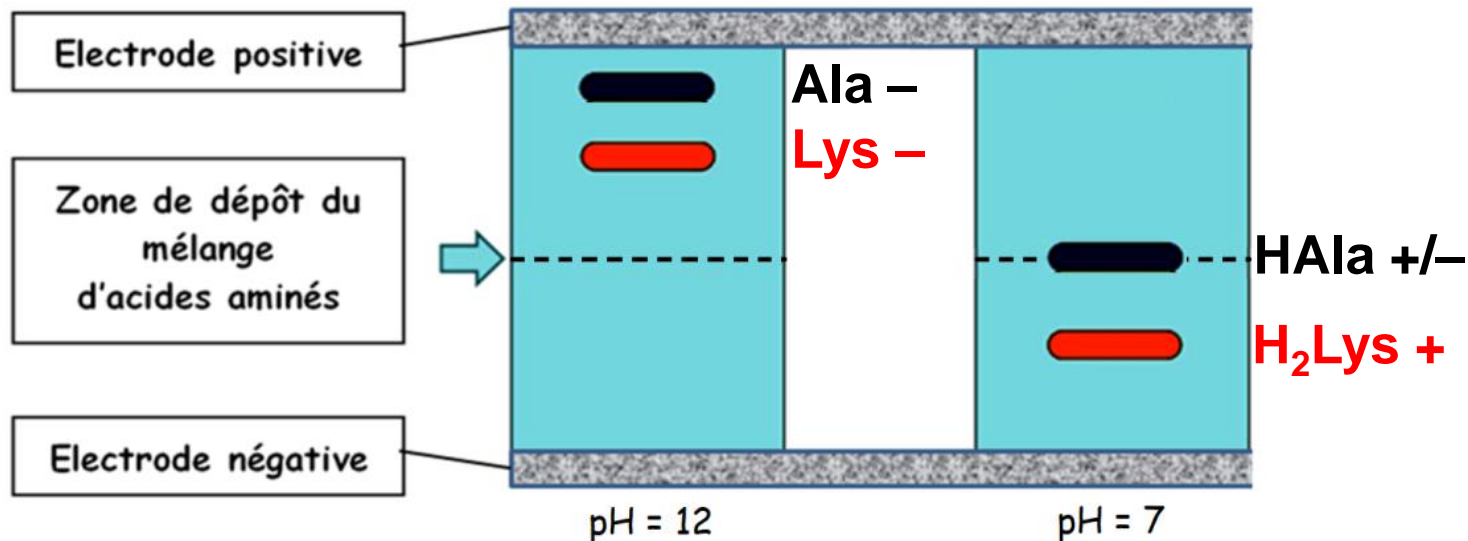
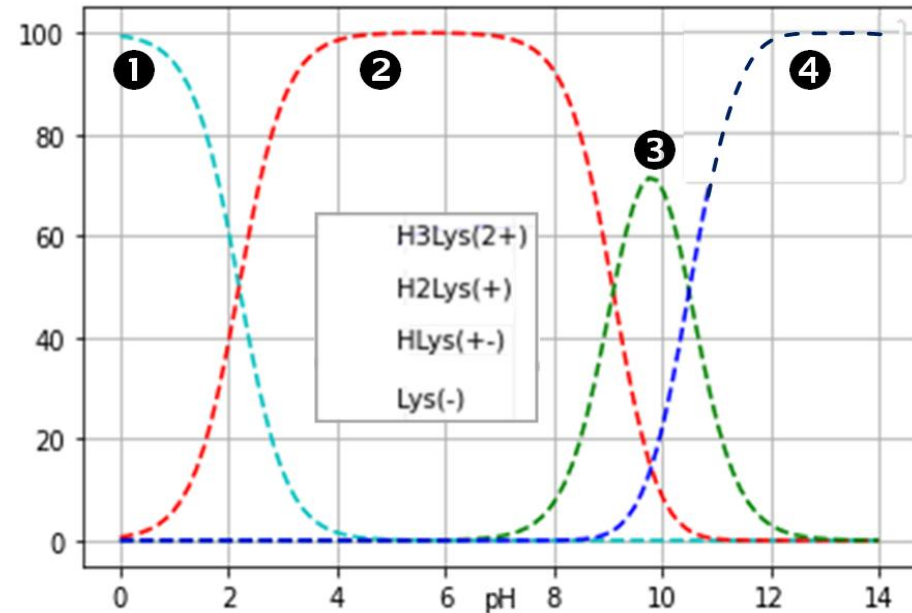
- selon le pH pour un acide aminé donné ;
- selon l'acide aminé considéré pour un pH donné .

# Application = l'ELECTROPHORESE

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

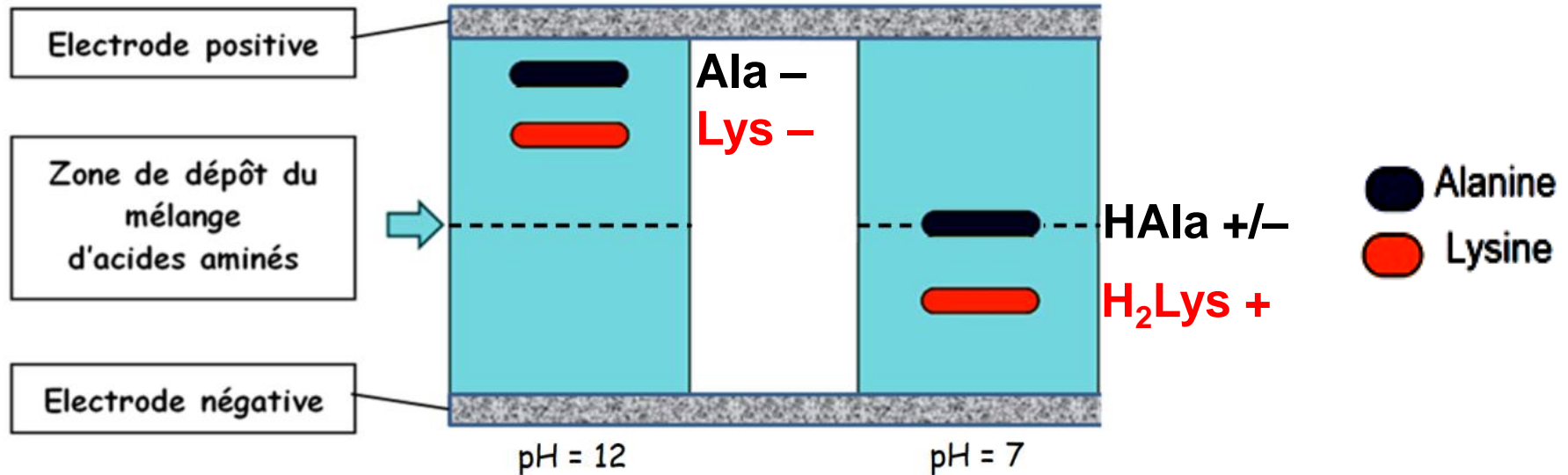


①  $H_3Lys^{2+}$  / ②  $H_2Lys^+$  / ③  $HLys^\pm$  / ④  $Lys^-$



🔗 **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.

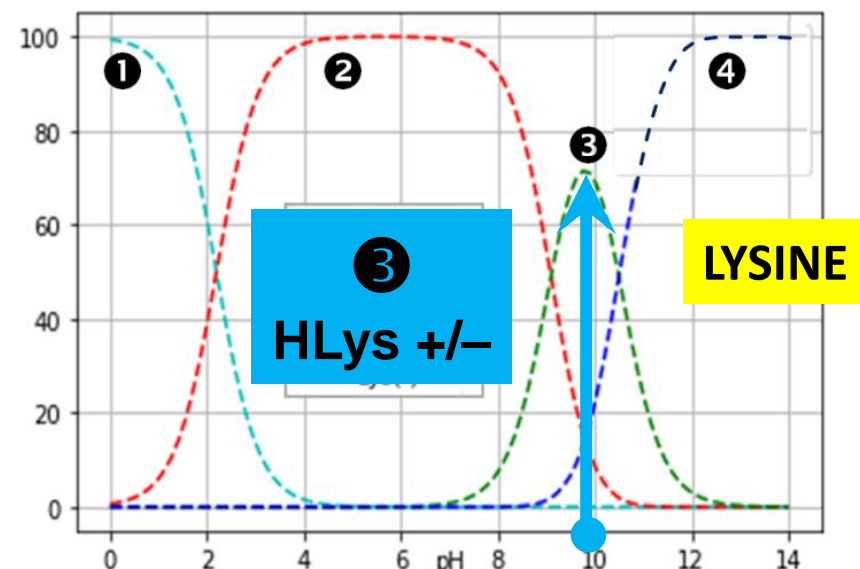
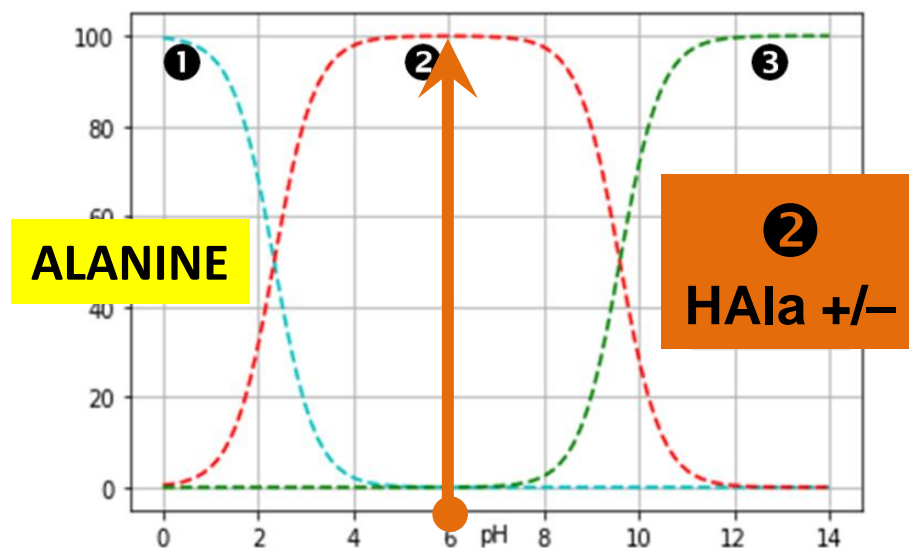
🦋 **Application 7** : Interpréter les résultats d'électrophorèse ci-dessus.

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** » :

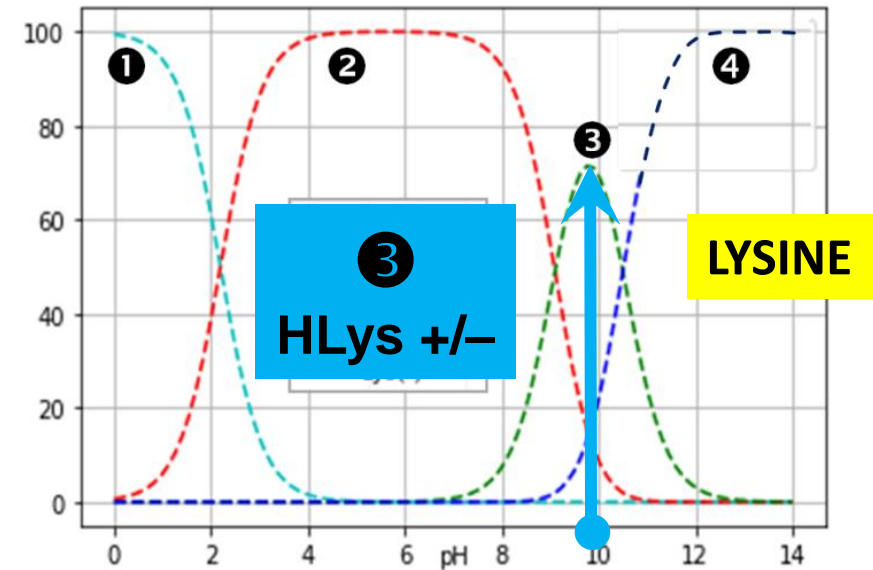
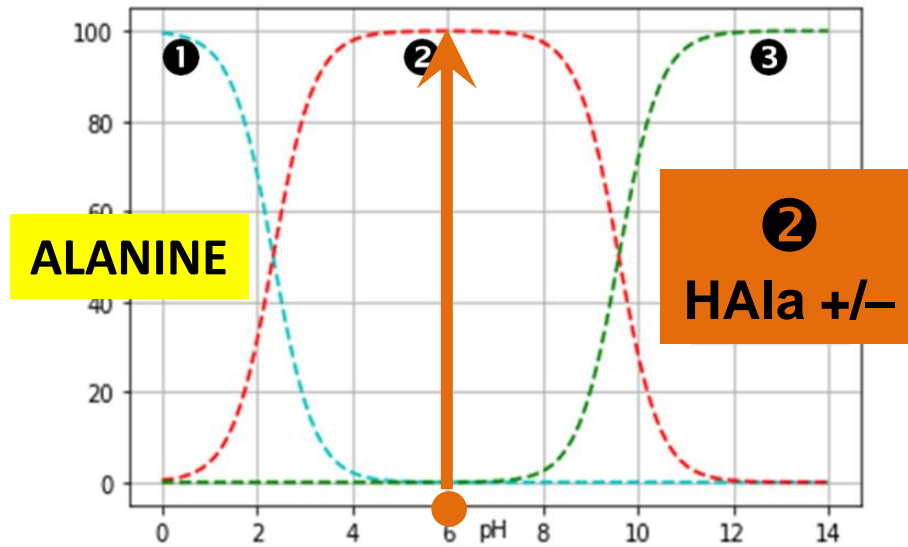
**Définition** : Le **point isoélectrique pI** d'un acide aminé est **le pH pour lequel cet acide aminé est immobile** quand il est soumis à un champ électrique.

🦋 **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 **pK<sub>a</sub>** 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 **pKa** et **pKa'** les **pK<sub>a</sub>** 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 n'ont  
pas de ZONE COMMUNE avec un écart de  
pK<sub>A</sub> supérieur à 3

**Espèces INCOMPATIBLES**  
→ Réaction totale

Autres cas : **Espèces COMPATIBLES**  
**avec réaction partielle possible**

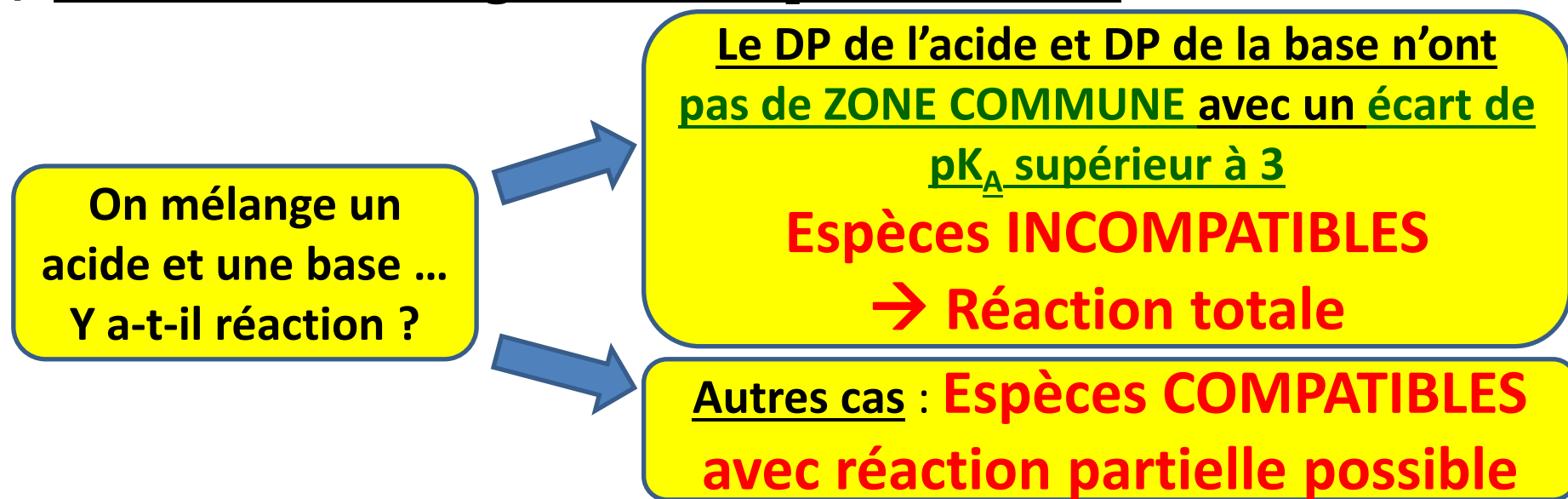
🦋 Application 9 : Dans quel sens se déplacent les acides aminés :

- 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

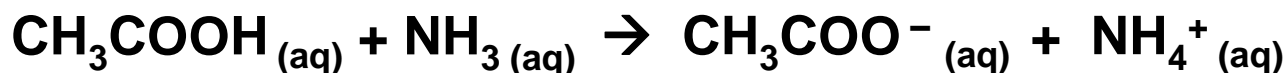
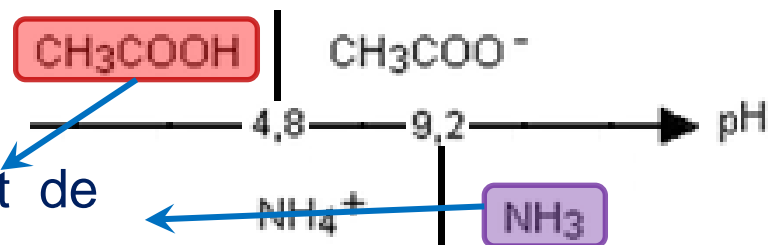
### 1) Aspect qualitatif

#### a/ Utilisation des diagrammes de prédominance



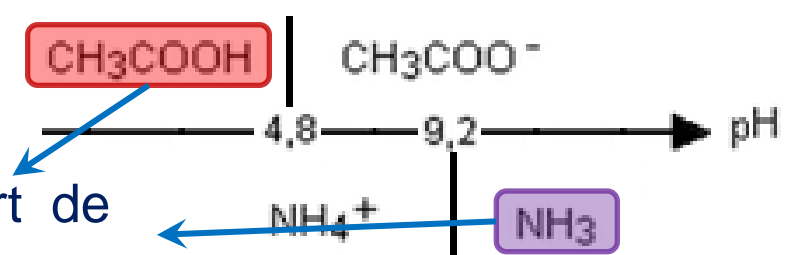
🦋 Application 10 : Un mélange contenant de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac évoluera-t-il ?

DP de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de  $\text{NH}_3$  disjoints avec écart de  $\text{pK}_A$  supérieur à 3 : il y a réaction totale





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



DP de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de  $\text{NH}_3$  disjoints avec écart de  $\text{pK}_\text{A}$  supérieur à 3 : il y a **réaction totale**

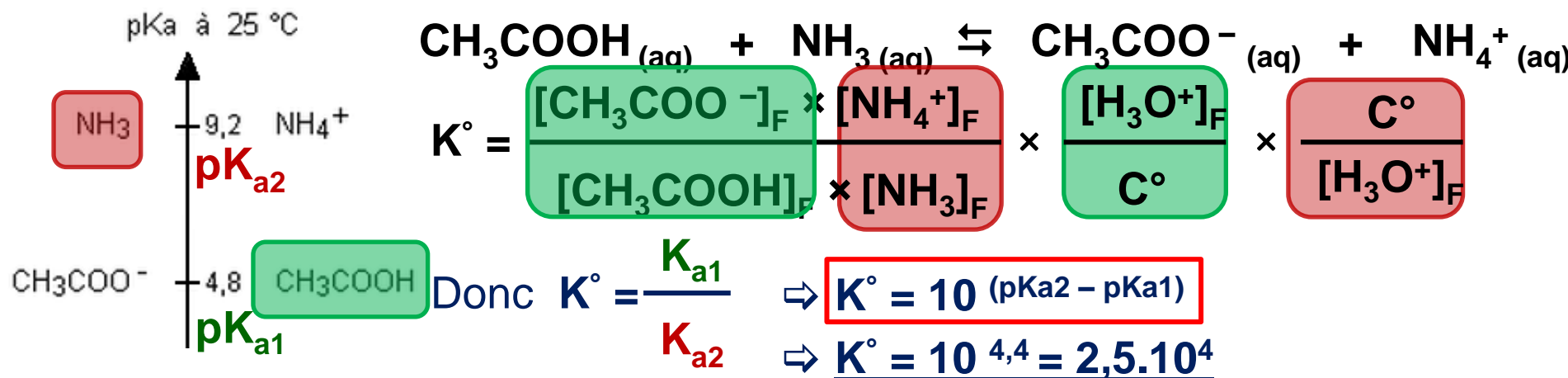


### c/ Calcul d'une constante d'équilibre

#### 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 éthanóïque et l'ammoniaque en fonction des  $\text{pK}_\text{A}$  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<sub>A</sub> de ces deux couples.

pKa à 25 °C

$$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$$

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

Donc  $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \Rightarrow K^\circ = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$

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

**b)** Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre les ions éthanoate et les ions ammonium en fonction des pK<sub>A</sub> de ces deux couples.

pKa à 25 °C

$$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)}$$

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

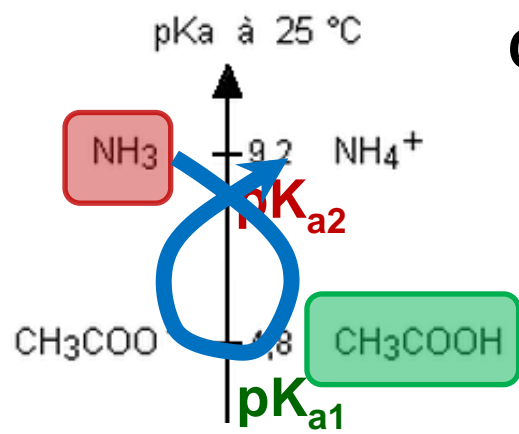
Donc  $K' = \frac{1}{K^\circ}$

$\Rightarrow K' = 10^{(pK_{a1} - pK_{a2})}$

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

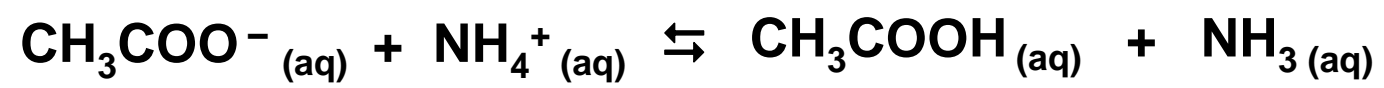
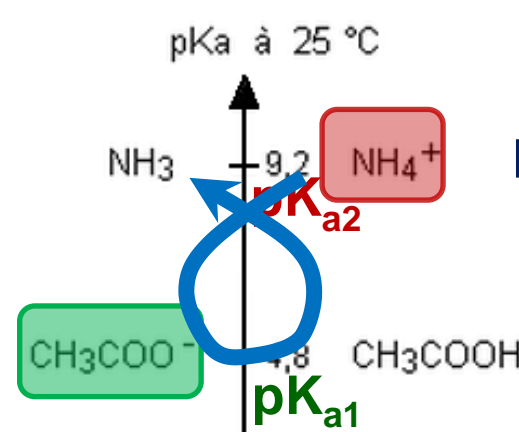
**Conclusion :**  $K^\circ = 10^{\text{pKa (réactif BASE)} - \text{pKa (réactif ACIDE)}}$

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



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

$\Rightarrow K'' = 10^{(pK_{a1} - pK_{a2})}$   
 $\Rightarrow K'' = 10^{-4,4} = 4,0 \cdot 10^{-5}$

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



Règle du GAMMA :

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

## 2) Aspect quantitatif

### Méthode de la REACTION PREPONDERANTE

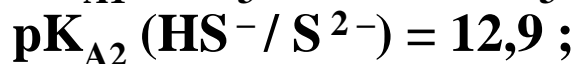
- ❶ Faire la liste de toutes les espèces présentes à l'état initial, y compris l'eau !
- ❷ Placer les couples acido-basiques auxquels appartiennent ces espèces (ne pas oublier les couples de l'eau) sur une échelle d'acidité (axe de  $pK_A$ ) et entourer les espèces recensées dans l'étape ❶.
- ❸ Identifier 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 :

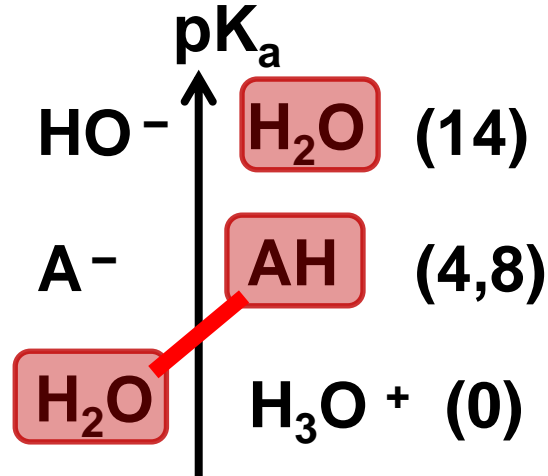


🔗 Application 12 : a) *Solution aqueuse d'acide éthanoïque*  
à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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

Espèces initialement présentes

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



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

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

mol.L <sup>-1</sup>		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
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  $x_F = \sqrt{K^\circ \times C_1 \times C^\circ}$

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

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

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

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

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

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

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

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

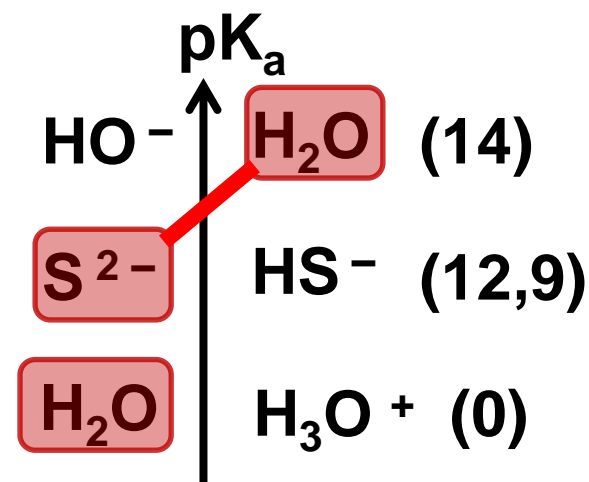
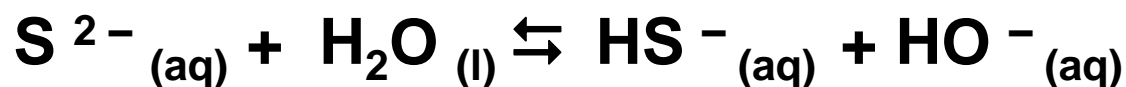
ou  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F}$   $\text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$

$\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  ce qui est cohérent car on est dans le DP de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

➤ 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 :

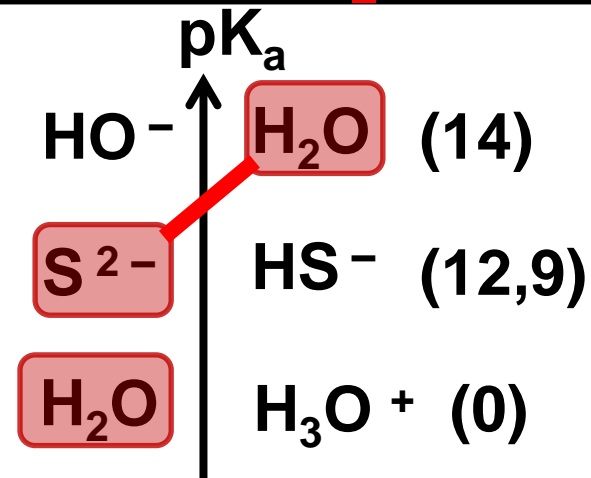




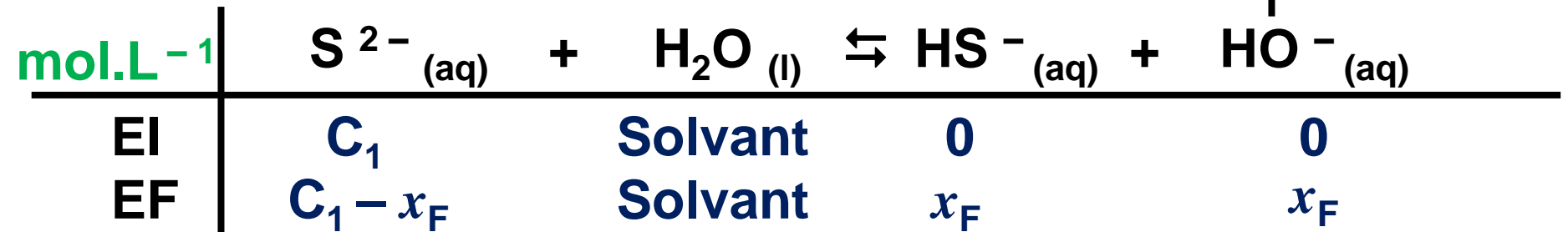
ou 
$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_F} \quad \text{pH} = 4,8 + \log \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

**pH < pK<sub>a1</sub>** ce qui est cohérent car on est dans le DP de CH<sub>3</sub>COOH

✂ 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 :

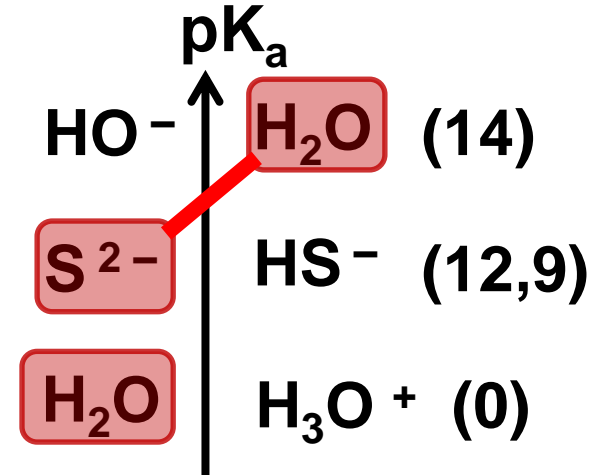


La constante d'équilibre de cette réaction vaut :  $K^\circ = 10^{(12,9 - 14)} = 10^{-1,1}$

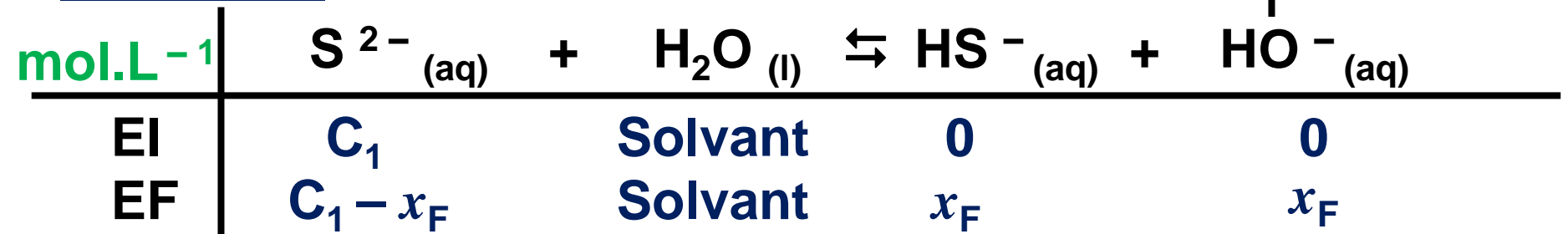
$10^{-3} < K^\circ < 10^3$  : la réaction n'est ni TRES LIMITEE ni TOTALE

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 :



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

$\text{mol.L}^{-1}$	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{HS}^-(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$
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  $x_F^2 + K^\circ C^\circ x_F - K^\circ C_1 C^\circ = 0 \leftrightarrow x_F^2 + 10^{-1,1} x_F - 10^{-3,1} = 0$

2 racines sont solutions de ce polynôme :

$x_{F1} = -8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  **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 :  $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_F}{C^\circ} \leftrightarrow \text{pH} = -\log \frac{K_e \times (C^\circ)^2}{[\text{HO}^-]_F \times C^\circ}$

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

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

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

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

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

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

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

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

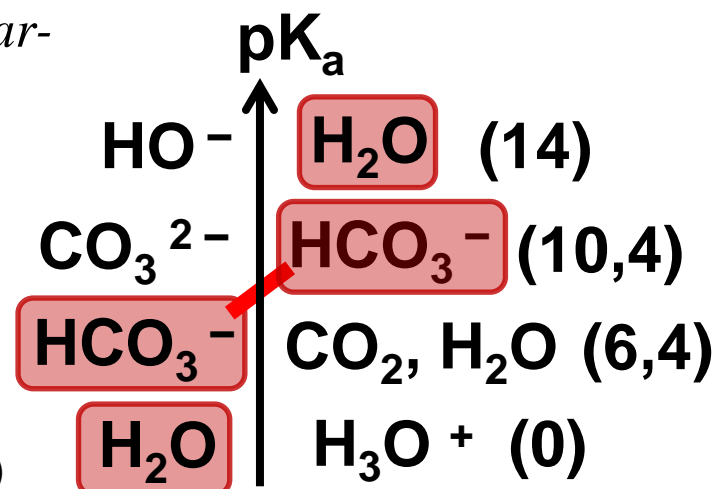
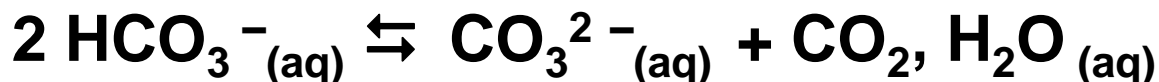
$\text{pH} < \text{pK}_{a2}$  ce qui est cohérent car on est dans le DP de  $HS^-$

➤ 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 :



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

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

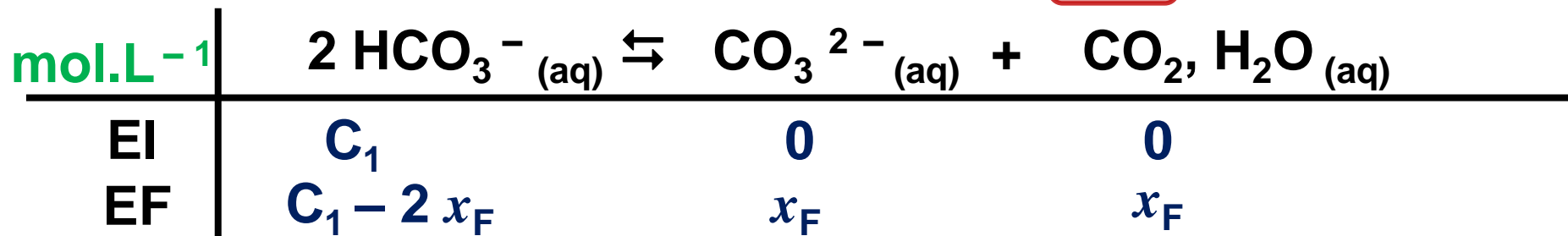
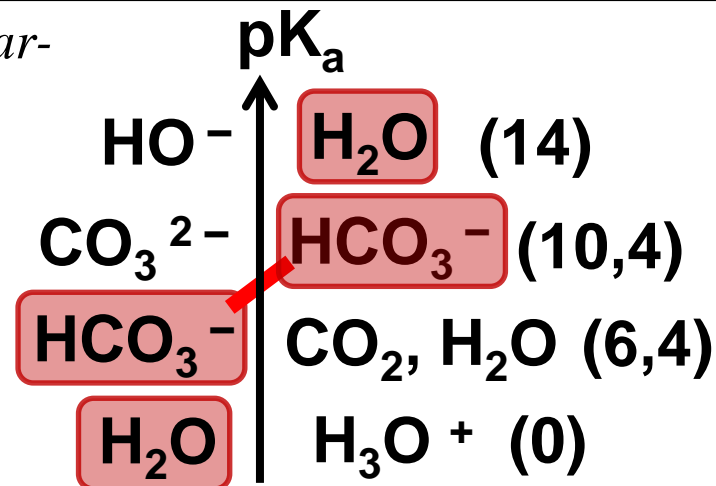
**pH < pK<sub>a2</sub>** ce qui est cohérent car on est dans le DP de HS<sup>-</sup>

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

mol.L <sup>-1</sup>	$2 \text{HCO}_3^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O (aq)}$
EI	$C_1$
EF	$C_1 - 2 x_F$
	$0$
	$x_F$
	$0$
	$x_F$
	$(6.4 - 10.4)$
	$-4$

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 :

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

Soit  $x_F = \frac{C_1 \sqrt{K^\circ}}{1 + 2 \sqrt{K^\circ}}$   $x_F = \frac{10^{-2} \sqrt{10^{-4}}}{1 + 2 \sqrt{10^{-4}}}$   $x_F = 9,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

**Bilan de matière** :  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{F}} = \text{C}_1 - 2 x_{\text{F}} = 9,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

***pH de la solution :***

$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_F}{[\text{CO}_2]_F} \quad \text{pH} = 6,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-5}}$$

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

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

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

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

$\text{pK}_{a3} < \text{pH} < \text{pK}_{a4}$  ce qui est cohérent car on est dans le DP de  $\text{HCO}_3^-$



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 :

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

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

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

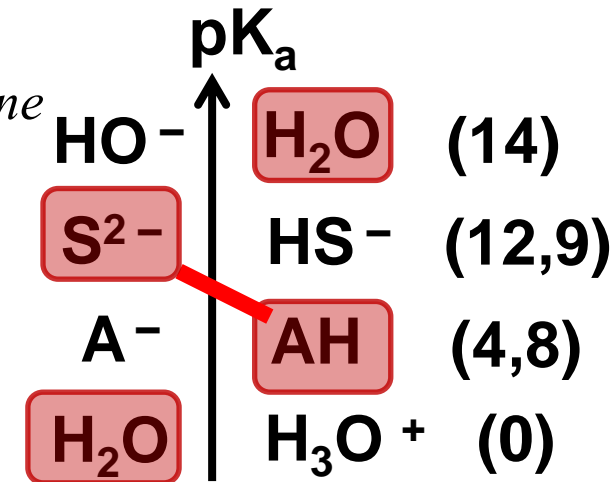
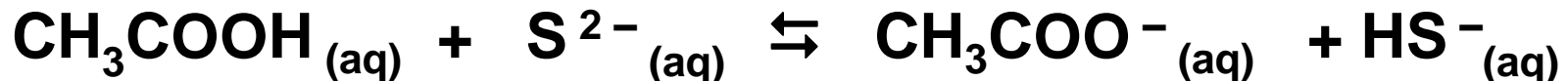
$$\text{pH} = 10,4 + \log \frac{9,8 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-3}}$$

$\text{pK}_{a3} < \text{pH} < \text{pK}_{a4}$  ce qui est cohérent car on est dans le DP de  $\text{HCO}_3^-$

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

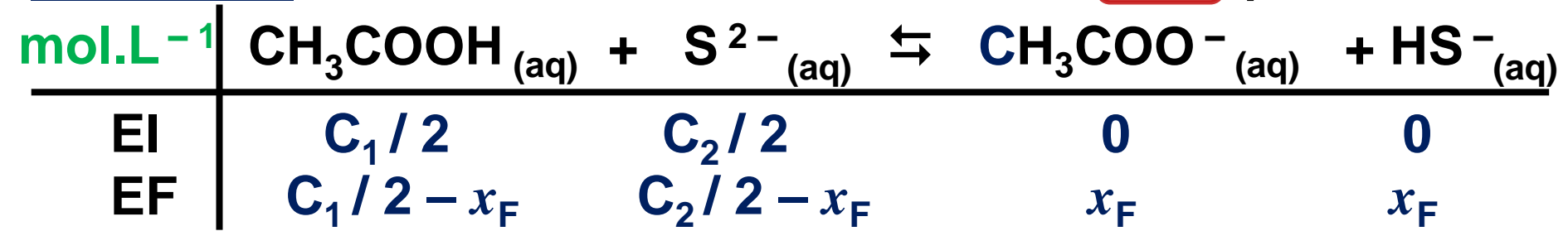
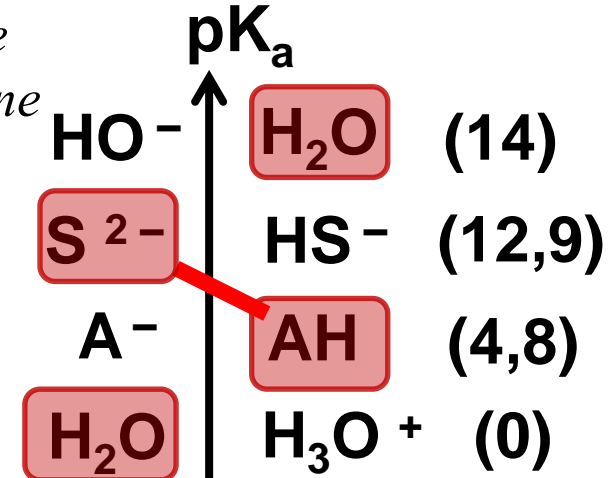
La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



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

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



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** ( $x_F = x_{\text{max}}$ )

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

$\text{mol.L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$+ \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{HS}^-_{(\text{aq})}$
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 ( $x_F = x_{\text{max}}$ )

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

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

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

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

$$x_F = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan de matière :  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_F = [\text{S}^{2-}]_F = \epsilon$  (quantité infime)  
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_F = [\text{HS}^-]_F = x_F = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

$$\epsilon = \frac{5,0.10^{-3}}{\sqrt{10^{8,1}}} \quad \text{soit} \quad \underline{\epsilon = 4,5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

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

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

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

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

pH de la solution :

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

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

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

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

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

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

pH de la solution :

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

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

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

ou

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

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

$\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  ce qui est cohérent car on est dans  
le DP de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et dans le DP de  $\text{HS}^-$

### 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  $\text{A}^-$  dans des proportions comparables.

Le pH de cette solution varie le moins pour des proportions équimolaires en **AH** et  **$\text{A}^-$**  (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<sup>-</sup>** dans des proportions comparables.

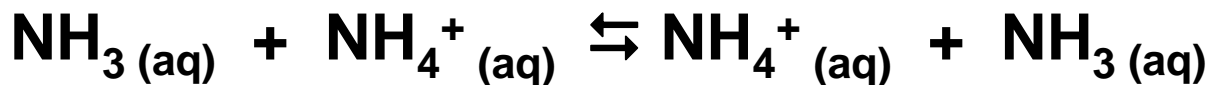
Le pH de cette solution varie le moins pour des proportions équimolaires en **AH** et **A<sup>-</sup>** (dans ce cas, **pH = pK<sub>a</sub>** du couple).

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

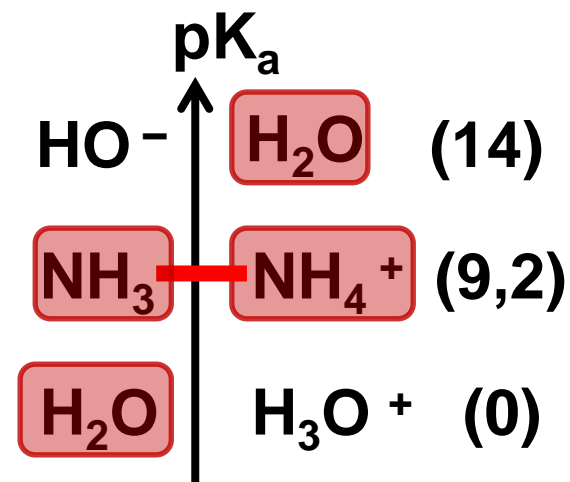
Données :  $\text{pK}_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$ .

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 :

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

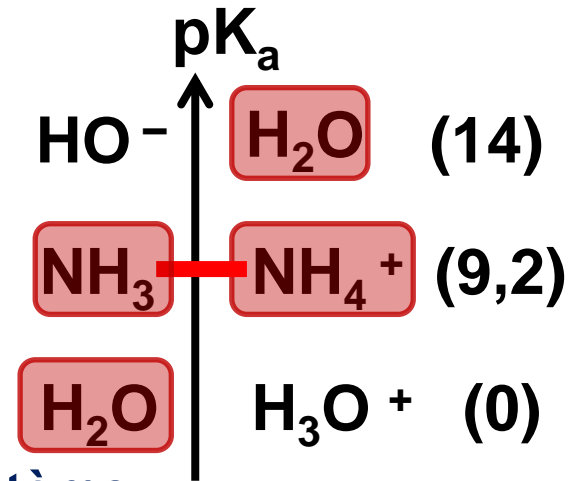
Cette réaction ne modifie pas la composition du système :

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

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

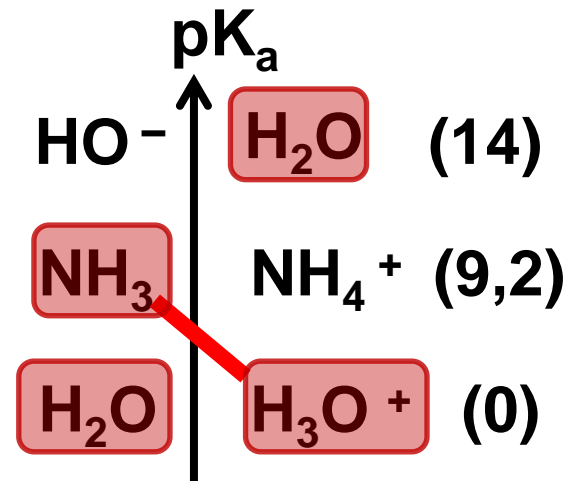
Or,  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_F}{[\text{NH}_4^+]_F}$  donc  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}$

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

**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).

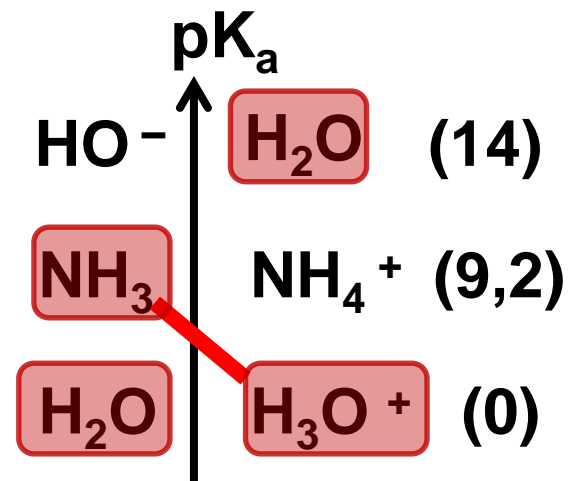
La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



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

$\text{H}_3\text{O}^+$  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)

<b>mol</b>	<b>NH<sub>3</sub> (aq)</b>	<b>+</b>	<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq)</b>	<b>↔</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (aq)</b>	<b>+</b>	<b>H<sub>2</sub>O (l)</b>
<b>EI</b>	<b>C<sub>1</sub>V<sub>1</sub></b>		<b>C<sub>3</sub>V<sub>3</sub></b>		<b>0</b>		<b>Solvant</b>
<b>EF</b>	<b>C<sub>1</sub>V<sub>1</sub> - ξ<sub>F</sub></b>		<b>C<sub>3</sub>V<sub>3</sub> - ξ<sub>F</sub></b>		<b>ξ<sub>F</sub></b>		<b>Solvant</b>

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** (ξ<sub>F</sub> = ξ<sub>max</sub>)

H3O+ est ici le réactif limitant :  $C_3V_3 - \xi_F = 0$  donc **ξ<sub>F</sub> = C<sub>3</sub>V<sub>3</sub>**

donc  $\xi_F = 10^{-2} \times 30,0 \cdot 10^{-3}$  **ξ<sub>F</sub> = 3,0 · 10<sup>-4</sup> 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

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

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

**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

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

**pH = 9,0**

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

## ➡ 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 :  $\text{CO}_{2(\text{aq})}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$

### ✂ 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  $37^\circ \text{C}$ ).

## ➡ 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  $37^\circ\text{C}$ ).

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

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

**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  $37^\circ\text{C}$ ,  $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 6,8$ ).

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

soit

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

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

**= 4,0**