

C2 - Réactions acido-basiques en solution aqueuse

Table des matières

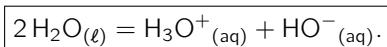
I. L'eau : solvant des réactions acido-basiques	2
1. Produit ionique de l'eau	2
2. Solution acide ou basique	2
II. Couple acide-base	3
1. Vocabulaire	3
2. Force des acides et des bases dans l'eau	3
3. Réaction d'un acide fort ou d'une base forte avec l'eau	5
4. Constante d'acidité et pKa	5
5. Réaction d'un acide faible ou d'une base faible avec l'eau	6
9. Distribution des espèces en fonction du pH	7
III. Transformation impliquant plusieurs couples acide-base	9
1. Approche qualitative : espèces compatibles	9
2. Approche quantitative : mélange d'un acide faible et d'une base faible	10

I. L'eau : solvant des réactions acido-basiques

1. Produit ionique de l'eau



On appelle **autoprotolyse de l'eau** la réaction :



Remarques :

- Il s'agit d'une transformation spontanée : même l'eau pure contient des ions oxonium et hydroxyde. La présence de ces ions ne constitue pas une impureté.
- En solution aqueuse, la notation $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ désigne conventionnellement le proton hydraté, représenté ici par H_3O^+ . On peut employer l'une ou l'autre écriture en ajustant les molécules d'eau pour conserver une équation équilibrée. Un proton libre n'existe pas dans l'eau.

On appelle **produit ionique de l'eau**, noté K_e , la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse. À l'équilibre :

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{eq}} a_{\text{HO}^-, \text{eq}}}{a_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}}^2}.$$

Dans une solution aqueuse idéale diluée, on assimile l'activité de l'eau à 1 et celle d'un soluté à sa concentration divisée par la concentration standard $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$. On obtient :

$$K_e \simeq \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2}.$$

Dans la suite du cours, ces approximations sont adoptées et les relations en concentrations sont écrites avec un signe d'égalité.

Dans les conditions usuelles, cette constante dépend de la température. On retiendra :

$$K_e(T = 25^\circ\text{C}) \simeq 10^{-14}.$$

On pose :

$$\text{p}K_e = -\log K_e \simeq 14$$

À température fixée, connaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$ revient à connaître $[\text{HO}^-]$, et réciproquement :

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

2. Solution acide ou basique



On appelle **pH**, ou potentiel hydrogène, la grandeur :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \simeq -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right).$$

Le pH est **sans dimension**. Plus la concentration en ions oxonium est élevée, plus le pH est faible.

Le pH se mesure à l'aide d'un **pH-mètre**. Dans les conditions usuelles des travaux pratiques, on retient souvent une précision de l'ordre du dixième d'unité de pH, selon l'étalonnage et les conditions de mesure. Pour une indication qualitative, on peut utiliser du **papier pH**, qui change de couleur en fonction du pH du milieu.

- Une solution est dite **neutre** si $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Alors :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C^\circ)^2} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ \sqrt{K_e},$$

d'où :

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{\text{p}K_e}{2} = 7.$$

- Une solution est **acide** si $[\text{HO}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+]$, soit $\text{pH} < 7$.

- Une solution est **basique** si $[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, soit $\text{pH} > 7$.

Quelques valeurs indicatives de pH

Les valeurs ci-dessous illustrent l'échelle de pH ; elles dépendent de la composition et de la concentration des solutions.

pH	Exemple	pH	Exemple
1–2	Solution d'acide chlorhydrique, suc gastrique	7	Eau pure à 25 °C
2,3	Jus de citron	7,4	Sang
2,5	Vinaigre, cola	8,5	Eau de mer
4	Jus de raisin, de tomate	10	Eau savonneuse
4,5	Bière	11	Eau de chaux
5	Café	11,5	Solution d'ammoniaque
5,5	Eau de pluie	12	Eau de Javel
6	Urine	12,5	Solution d'hydroxyde de calcium
6,5–7,4	Salive	14	Soude à environ 40 g L ⁻¹

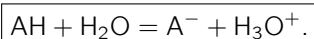
II. Couple acide-base

1. Vocabulaire

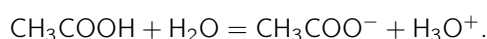
- On appelle **acide de Brønsted** une espèce chimique capable de **céder un proton** H⁺.
- On appelle **base de Brønsted** une espèce chimique capable de **capter un proton** H⁺.
- Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange d'un **proton** forment un **couple acide-base**. Elles sont dites **conjuguées**. On écrit le couple dans l'ordre acide/base :



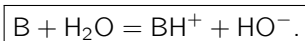
- La **dissociation d'un acide dans l'eau** est la réaction au cours de laquelle il cède un proton à une molécule d'eau, pour former sa base conjuguée et un ion oxonium :



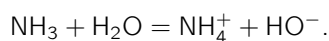
Exemple : pour l'acide éthanóïque,



- La **réaction d'une base avec l'eau** est une **protonation** : la base capte un proton d'une molécule d'eau, pour former son acide conjugué et un ion hydroxyde :



Exemple : pour l'ammoniac,



- Un **polyacide** ou une **polybase** peut échanger plusieurs protons successivement et intervient dans plusieurs couples.
- Un **ampholyte**, ou une **espèce amphotère**, est susceptible de capter ou de céder un proton. Il joue le rôle de base dans un couple et d'acide dans un autre.

Remarque : l'eau est une espèce amphotère. L'autoprotolyse met en jeu l'acide H₂O du couple H₂O/HO⁻ et la base H₂O du couple H₃O⁺/H₂O.

2. Force des acides et des bases dans l'eau

- Un acide est dit **fort dans l'eau** lorsque sa réaction avec l'eau est quasi totale. Un **acide faible** réagit partiellement avec l'eau dans les conditions étudiées.

- Une base est dite **forte dans l'eau** lorsque sa réaction avec l'eau est quasi totale. Une **base faible** réagit partiellement avec l'eau dans les conditions étudiées.
- Une espèce dont le caractère acide ou basique est négligeable dans l'eau est dite **indifférente** pour le comportement considéré.

À concentration apportée identique, un acide est d'autant plus fort qu'il réagit davantage avec l'eau. Il en est de même pour une base.

Exemples de couples acide-base

Acide	Base conjuguée	Couple	Force de l'acide dans l'eau	Force de la base dans l'eau	pK_a (cf. 4.)
Ion oxonium	Eau	H_3O^+/H_2O	Fort	Solvant	0
Eau	Ion hydroxyde	H_2O/HO^-	Solvant	Forte	14
Acide chlorhydrique	Ion chlorure	HCl/Cl^-	Fort	Indifférente	< 0
Acide nitrique	Ion nitrate	HNO_3/NO_3^-	Fort	Indifférente	< 0
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H_2SO_4/HSO_4^-	Fort	Indifférente	< 0
Ion hydrogénosulfate	Ion sulfate	HSO_4^-/SO_4^{2-}	Faible	Faible	1,9
Acide acétique ou éthanoïque	Ion acétate ou éthanoate	CH_3COOH/CH_3COO^-	Faible	Faible	4,8
Acide carbonique	Ion hydrogénocarbonate	H_2CO_3/HCO_3^-	Faible	Faible	6,4
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO_3^-/CO_3^{2-}	Faible	Faible	10,3
Ion ammonium	Ammoniac	NH_4^+/NH_3	Faible	Faible	9,2
Ammoniac	Ion amidure	NH_3/NH_2^-	Indifférent	Forte	> 14

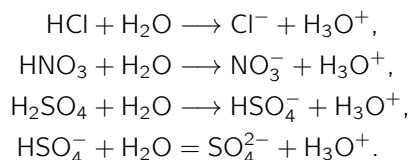
Application n°1 : Réaction des acides et des bases avec l'eau

Énoncé :

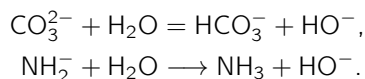
1. Pour les quatre premiers couples du tableau, écrire l'équation de dissociation de l'acide dans l'eau.
2. Écrire les réactions avec l'eau de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion amidure NH_2^- lorsqu'ils jouent le rôle de bases.
3. Dans les familles sulfurique et carbonique, identifier les diacides et les dibases. Repérer également toutes les espèces amphotères du tableau.

Correction :

1. Réactions des acides :



2. Réactions des bases :



La flèche simple signale ici une réaction quasi totale.

3.

- **Diacides** : H_2SO_4 et H_2CO_3 .
- **Dibases** : SO_4^{2-} et CO_3^{2-} .
- **Espèces amphotères** : H_2O , HSO_4^- , HCO_3^- et NH_3 ,

3. Réaction d'un acide fort ou d'une base forte avec l'eau

Application n°2 : pH d'une solution de base forte

Énoncé :

On introduit de l'amidure de potassium $K^+ + NH_2^-$ dans l'eau, à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. L'ion amidure est une base forte et l'ion K^+ est spectateur.

En exploitant la réaction établie dans l'application précédente, déterminer la concentration en ions hydroxyde, puis calculer le pH de la solution à 25 °C.

Correction :

La réaction avec l'eau est quasi totale et chaque ion amidure consommé forme un ion hydroxyde. Ainsi :

$$[HO^-]_{eq} \simeq c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{K_e(C^\circ)^2}{[HO^-]_{eq}} \simeq \frac{K_e(C^\circ)^2}{c} = 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}.$$

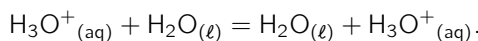
On en déduit :

$$pH \simeq pK_e + \log\left(\frac{c}{C^\circ}\right) = 14 - 3 = 11.$$

L'inégalité $[H_3O^+]_{eq} \ll [HO^-]_{eq}$ confirme que la contribution de l'autoprotolyse au bilan en ions hydroxyde est négligeable.

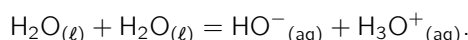
Effet nivelant du solvant

L'acide le plus fort pouvant subsister dans l'eau est H_3O^+ . Il intervient dans le couple H_3O^+/H_2O , auquel on associe $pK_a = 0$ dans les conventions du cours :



Un acide plus fort réagit quasi totalement avec l'eau pour former H_3O^+ .

De même, la base la plus forte pouvant subsister dans l'eau est HO^- . Elle intervient dans le couple H_2O/HO^- , pour lequel $pK_a = pK_e = 14$ à 25 °C :



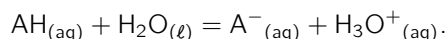
Une base plus forte réagit quasi totalement avec l'eau pour former HO^- .

On parle d'**effet nivelant du solvant**. À 25 °C, les couples dont l'acide et la base sont tous deux faibles dans l'eau ont un pK_a situé entre 0 et 14, dans le cadre de ce modèle.

4. Constante d'acidité et pKa



On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide du couple et l'eau :



Dans le modèle des solutions idéales diluées :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C^\circ}.$$

On pose :

$$pK_a = -\log K_a \quad \Longleftrightarrow \quad K_a = 10^{-pK_a}.$$

Remarques :

- Les pK_a sont des données tabulées, généralement fournies dans les exercices sauf cas particuliers. On peut les déterminer expérimentalement, par exemple à partir d'un titrage pH-métrique.
- La dissociation d'un acide est d'autant plus favorisée que la constante d'acidité de son couple est grande, donc que son pK_a est faible.
- Le pH peut être relié aux concentrations en acide et en base conjuguée par la définition de la constante d'acidité, en prenant le logarithme de l'expression de K_a :

$$\log K_a = \log \left(\frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^o} \right) + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right).$$

Soit :

$$pK_a = pH - \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right),$$

On obtient **la relation de Henderson** :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right).$$

5. Réaction d'un acide faible ou d'une base faible avec l'eau

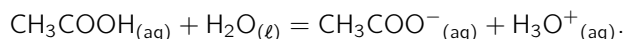
Application n°3 : pH d'une solution d'acide éthanóique

Énoncé :

Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóique de concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, à 25°C .
Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Correction :

Lors de la préparation de la solution, l'acide éthanóique réagit avec l'eau :



On suppose la réaction peu avancée et l'autoprotolyse de l'eau négligeable. Ces deux hypothèses seront vérifiées a posteriori. En notant x l'avancement volumique à l'équilibre :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} = c - x, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \simeq [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \simeq x.$$

La loi d'action des masses donne :

$$K_a = \frac{x^2}{(c-x)C^o} \simeq \frac{x^2}{cC^o}, \quad x \simeq \sqrt{K_a c C^o}.$$

Numériquement :

$$x \simeq \sqrt{10^{-4,8} \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = 10^{-3,4} \text{ mol L}^{-1} \simeq 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

On en déduit :

$$pH \simeq \frac{1}{2} \left(pK_a - \log \frac{c}{C^o} \right) = 3,4.$$

Validation : $x/c \simeq 0,04 \ll 1$; l'acide est bien peu dissocié. On vérifie aussi que $pH < pK_a - 1$: l'acide éthanóique est majoritaire. Enfin, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ justifie de négliger l'autoprotolyse. La seule condition $K_a \ll 1$ ne suffirait pas à valider l'approximation à toute concentration.

Application n°4 : pH d'une solution d'ammoniac

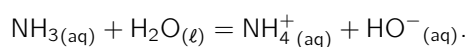
Énoncé :

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, à 25°C .

Donnée : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Correction :

Lors de la préparation de la solution, l'ammoniac réagit avec l'eau :



La constante de cette réaction est :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}C^\circ} \\ &= \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}C^\circ}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{K_e}{K_a}. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$K^\circ = 10^{-pK_e + pK_a} = 10^{-4,8}.$$

On suppose la réaction peu avancée et l'autoprotolyse négligeable. Si x est l'avancement volumique à l'équilibre :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \simeq [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \simeq x, \quad [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = c - x \simeq c.$$

La loi d'action des masses donne alors :

$$\frac{x^2}{cC^\circ} \simeq K^\circ, \quad x \simeq \sqrt{\frac{K_e}{K_a} cC^\circ} = 10^{-3,4} \text{ mol L}^{-1}.$$

On en déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \simeq \frac{K_e(C^\circ)^2}{x} = 10^{-10,6} \text{ mol L}^{-1}, \quad \boxed{\text{pH} \simeq 10,6}.$$

Le calcul littéral conduit à :

$$\text{pH} \simeq pK_e + \log \frac{x}{C^\circ} = pK_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_e}{K_a} \frac{c}{C^\circ} \right),$$

soit :

$$\boxed{\text{pH} \simeq \frac{1}{2} \left(pK_e + pK_a + \log \frac{c}{C^\circ} \right)}.$$

Validation : $x/c \simeq 0,04$ et $\text{pH} > pK_a + 1$: l'ammoniac est majoritaire. De plus, $[\text{HO}^-] \gg 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui valide la négligence de l'autoprotolyse dans le bilan en ions hydroxyde.

9. Distribution des espèces en fonction du pH

Diagramme de prédominance

Une espèce est **prédominante** au sein d'un couple si sa concentration est supérieure à celle de son espèce conjuguée. D'après la relation de Henderson :

— Si $\text{pH} > pK_a$, alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$: la base prédomine.

— Si $\text{pH} < pK_a$, alors $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$: l'acide prédomine.

— Si $\text{pH} = pK_a$, alors $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$.

Le pH frontière entre les domaines de prédominance est donc égal au pK_a du couple.



Dans le cas d'un polyacide dont les acidités sont successivement ordonnées, les domaines de prédominance sont séparés par les pK_a successifs.

Diagramme de distribution

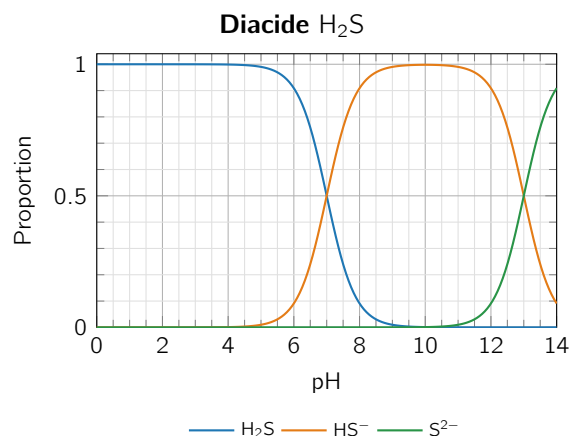
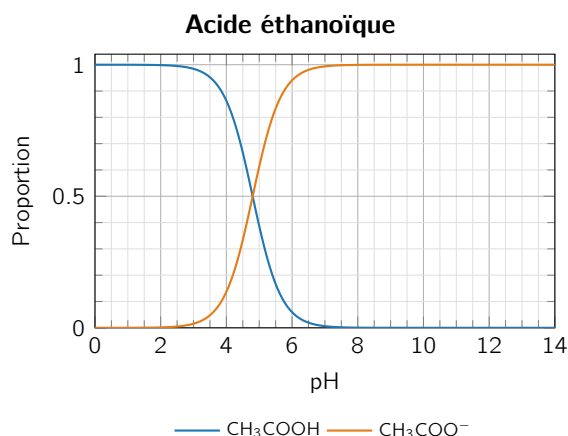
Un **diagramme de distribution** représente les proportions des différentes formes acido-basiques en fonction du pH. Pour un monoacide, on note par exemple :

$$\alpha_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}, \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}.$$

Application n°5 : Diagrammes de distribution et de prédominance

Énoncé :

1. Construire les diagrammes de prédominance pour les deux exemples ci-dessous et en déduire les valeurs des pK_a .
2. On prépare une solution de concentration apportée $c_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en H_2S , puis on augmente son pH jusqu'à 12,5 par ajout d'une base forte. Déterminer les concentrations des trois espèces sulfurées. On néglige la variation de volume liée à cet ajout.



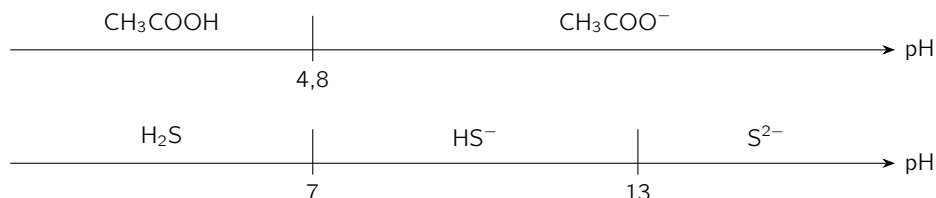
Correction :

1. Lecture des pK_a et domaines de prédominance. À l'intersection des courbes de deux espèces conjuguées, leurs concentrations sont égales ; la relation de Henderson donne alors $\text{pH} = pK_a$. On lit sur les diagrammes :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) \simeq 4,8,$$

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) \simeq 7, \quad pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) \simeq 13.$$

Ces valeurs sont celles retenues pour les diagrammes de l'exercice.



2. Composition à $\text{pH} = 12,5$. Les deux relations de Henderson donnent :

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{7-12,5} = 10^{-5,5}, \quad \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{12,5-13} = 10^{-0,5}.$$

Avec le bilan de matière $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = c_0$, on obtient :

$$[\text{HS}^-] = \frac{c_0}{1 + 10^{-5,5} + 10^{-0,5}}.$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &\simeq 3,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{S}^{2-}] &\simeq 9,61 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}_2\text{S}] &\simeq 9,61 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

L'ion hydrogénosulfure est prédominant ; la forme H_2S est négligeable.

Négligeabilité et majorité

Dans ce cours, une espèce est dite **négligeable** devant son espèce conjuguée si le rapport de leurs concentrations est inférieur à 1/10. L'espèce conjuguée est alors dite **majoritaire**.

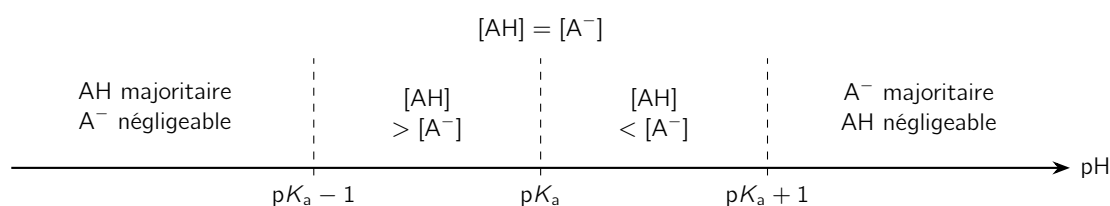
— A^- est négligeable devant AH si

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0,1 \quad \Longleftrightarrow \quad \boxed{\text{pH} < \text{p}K_a - 1.}$$

— AH est négligeable devant A^- si

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 10 \quad \Longleftrightarrow \quad \boxed{\text{pH} > \text{p}K_a + 1.}$$

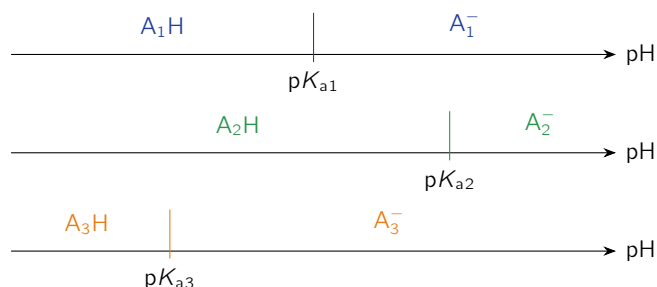
Si $\text{pH} \in [\text{p}K_a - 1; \text{p}K_a + 1]$, les deux espèces doivent être prises en compte.



III. Transformation impliquant plusieurs couples acide-base

1. Approche qualitative : espèces compatibles

Deux espèces sont dites **compatibles** s'il existe un intervalle de pH dans lequel elles sont toutes deux l'espèce prédominante de leur couple. En pratique, la compatibilité se lit en comparant les diagrammes de prédominance.



— Espèces compatibles avec A_1H : A_2H , A_3H et A_3^- .

— Espèce incompatible avec A_1H : A_2^- .

Remarque : rien n'interdit à un acide et à une base d'être compatibles. C'est ici le cas de A_1H et A_3^- .

À l'équilibre, les espèces prédominantes des différents couples sont toujours compatibles entre elles : elles partagent le même pH de solution.

— Si un acide et une base introduits sont compatibles, la réaction de transfert de proton entre eux a une constante $K^\circ < 1$. Elle est défavorisée dans le sens écrit.

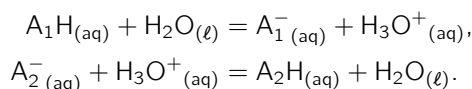
— S'ils sont incompatibles, cette réaction a une constante $K^\circ > 1$: elle est favorisée dans le sens écrit.

Dans le modèle de la **réaction prépondérante**, on recherche la réaction qui modifie le plus significativement la composition du système. Il s'agit souvent de celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte effectivement présents. Dans l'exemple ci-dessus, la réaction entre A_3H et A_2^- possède la plus grande constante.

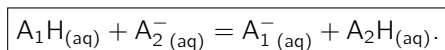
2. Approche quantitative : mélange d'un acide faible et d'une base faible



Considérons les couples A_1H/A_1^- , de constante K_{a1} , et A_2H/A_2^- , de constante K_{a2} , avec $K_{a1} > K_{a2}$. On écrit la réaction du premier acide avec l'eau et la réaction inverse de celle du second acide avec l'eau :



En additionnant ces deux équations, on obtient :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^\circ = \frac{[A_1^-]_{eq}[A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq}[A_2^-]_{eq}}.$$

En multipliant et en divisant par $[H_3O^+]_{eq}/C^\circ$:

$$K^\circ = \underbrace{\frac{[A_1^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[A_1H]_{eq}C^\circ}}_{K_{a1}} \underbrace{\frac{[A_2H]_{eq}C^\circ}{[A_2^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}}_{1/K_{a2}}.$$

D'où :

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}.$$

Si l'on définit $pK^\circ = -\log K^\circ$, alors :

$$pK^\circ = pK_{a1} - pK_{a2}.$$

Approximations utiles

Comme dans le chapitre sur les équilibres chimiques, on peut envisager :

- Si $K^\circ \gg 10^4$, une réaction très avancée, assimilée à une réaction quasi totale : $\xi_f \simeq \xi_{max}$. La quantité résiduelle du réactif limitant est alors négligeable.
- Si $K^\circ \ll 10^{-4}$ et que les produits sont initialement absents, une réaction peu avancée : on néglige la consommation des réactifs dans les bilans principaux. Les faibles quantités de produits doivent néanmoins être calculées avec la loi d'action des masses si elles fixent le pH.

Ces repères ne constituent pas des critères universels : les approximations dépendent des concentrations et de la stœchiométrie et doivent être vérifiées a posteriori. Le fait que la réaction inverse possède une grande constante n'implique pas qu'elle ait lieu si ses réactifs sont absents initialement.

Application n°6 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

Énoncé :

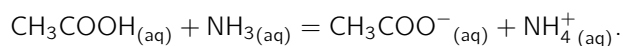
On pose $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On mélange un même volume V de deux solutions :

- une solution d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration $6c_0$;
- une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c_0$.

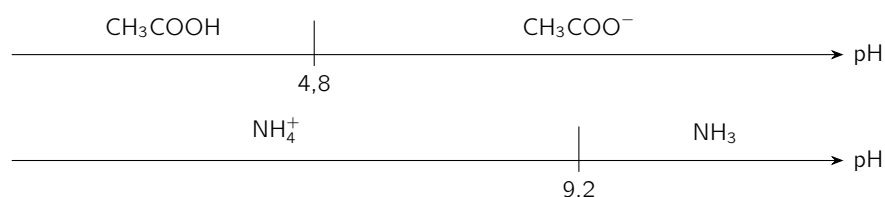
Données à $25^\circ C$: $pK_{a1}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ et $pK_{a2}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$. Les volumes sont supposés additifs.

1. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.

- En utilisant les diagrammes de prédominance, identifier les espèces présentes en quantité appréciable à l'état final.
- Déterminer les concentrations de toutes les espèces acido-basiques à l'état final.
- Calculer le pH de la solution.

Correction :**1. Réaction et constante d'équilibre.**

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-4,8+9,2} = 10^{4,4} \simeq 2,5 \times 10^4.$$

2. Prévision qualitative.

Les espèces introduites CH_3COOH et NH_3 sont incompatibles. L'ammoniac est le réactif limitant : sa forme conjuguée NH_4^+ sera majoritaire dans ce couple. L'acide éthanóïque étant en excès, CH_3COOH et CH_3COO^- seront tous deux présents en quantité appréciable. Le bilan de matière permettra de comparer leurs concentrations.

3. Bilan de matière et concentrations finales. Le volume total vaut $2V$: les concentrations initiales après mélange sont $3c_0$ en acide éthanóïque et c_0 en ammoniac. On suppose la réaction quasi totale et l'on note x l'avancement volumique.

	CH_3COOH	NH_3	CH_3COO^-	NH_4^+
État initial	$3c_0$	c_0	0	0
État quelconque	$3c_0 - x$	$c_0 - x$	x	x
État final approché	$2c_0$	ε	c_0	c_0

Pour calculer la concentration résiduelle $\varepsilon = [\text{NH}_3]_{\text{eq}}$, on utilise la loi d'action des masses :

$$K^\circ \simeq \frac{c_0^2}{2c_0\varepsilon} \implies \varepsilon \simeq \frac{c_0}{2K^\circ} \simeq 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Comme $\varepsilon/c_0 \simeq 2,0 \times 10^{-5} \ll 1$, l'hypothèse est validée. Ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} &\simeq 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} &\simeq 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} &\simeq 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{NH}_3]_{\text{eq}} &\simeq 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Ces valeurs sont celles du bilan principal ; les réactions avec l'eau apportent de faibles corrections aux concentrations macroscopiques.

4. Calcul du pH. La relation de Henderson s'applique à chacun des deux couples à l'équilibre. Il est ici plus simple d'utiliser le couple dont les deux espèces sont présentes en quantité appréciable :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \simeq 4,8 + \log \frac{c_0}{2c_0}.$$

$$\boxed{\text{pH} \simeq 4,50.}$$

On complète les concentrations avec :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C^0 10^{-\text{pH}} \simeq 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e (C^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \simeq 3,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Ces concentrations sont faibles devant c_0 . Enfin, $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2} - 1$ confirme que NH_3 est négligeable devant NH_4^+ .

Remarque : des équilibres simultanés

Les ions H_3O^+ ne figurent ni parmi les réactifs ni parmi les produits de la réaction principale. Leur présence s'explique par les réactions des acides avec l'eau et par l'autoprotolyse, qui ont lieu simultanément.

À l'état d'équilibre, tous les équilibres chimiques sont établis. La loi d'action des masses s'applique à chacun d'eux, et la relation de Henderson peut être utilisée pour n'importe quel couple présent.

Dans l'application précédente, le pH approché dépend du rapport des concentrations $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq 1/2$: **à rapport fixé, il ne dépend pas de c_0 dans l'approximation retenue.** Une dilution suffisamment importante remet toutefois en cause ces approximations.