

Réactions acido-basiques

Chapitre C5

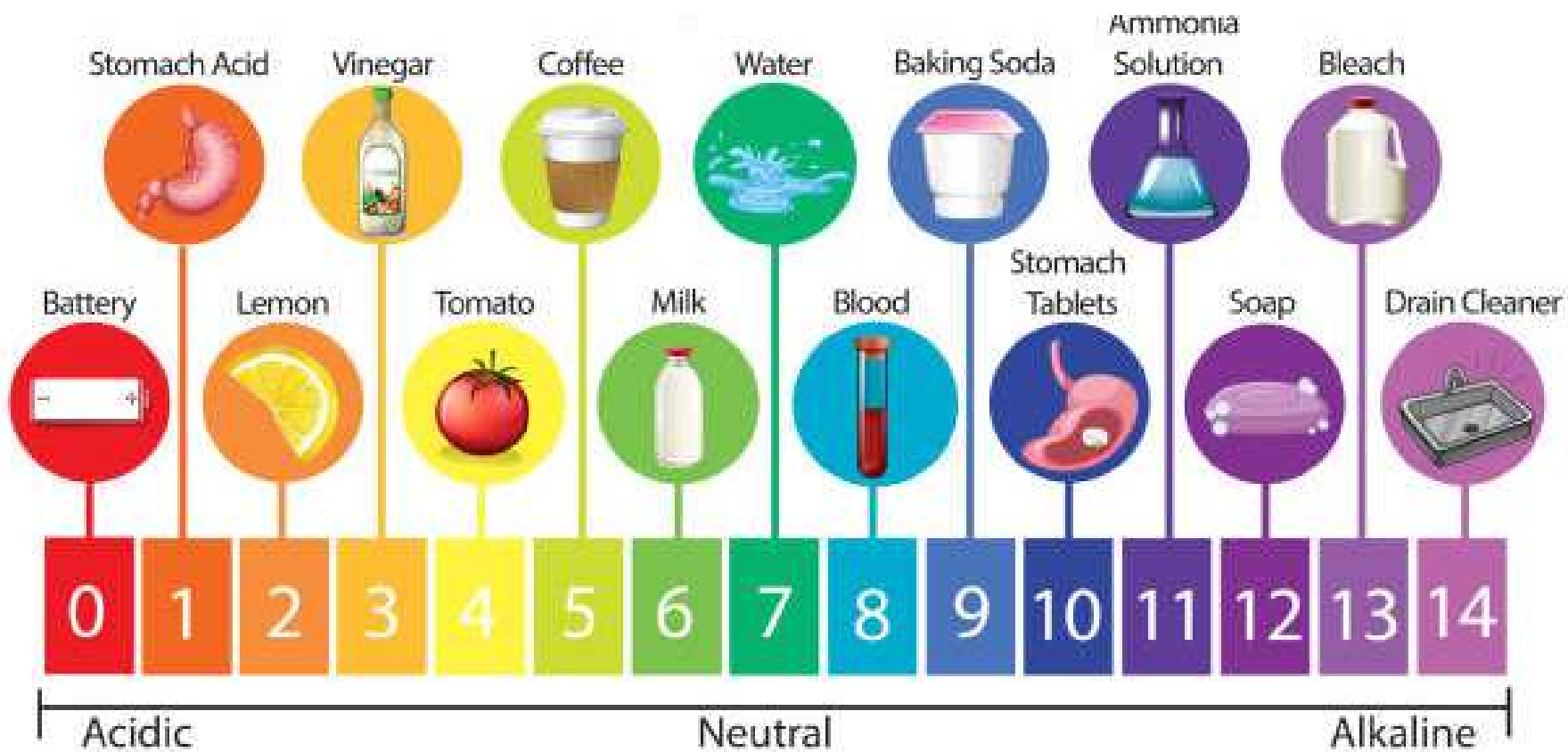
C'est quoi un acide ?

Date	Expérimentalement	Théories
Antiquité	On goûte....	Le goût acide provient d'atomes « pointus ».
1663	Boyle découvre que le sirop de violette n'a pas la même couleur si on ajoute un acide ou une base → 1 ^{er} indicateur coloré.	
1789		Lavoisier : Les acides sont des composés contenant de l'oxygène (théorie erronée !).
1884		Arrhenius : les acides font augmenter la concentration de H ⁺ dans l'eau ; les bases font augmenter la concentration de HO ⁻ dans l'eau.
1909	Sørensen définit le pH (potentiel hydrogène).	
1923		Indépendamment, Brønsted et Lowry postulent que les réactions acide-base peuvent s'interpréter comme un échange de proton H ⁺ (voir ci-après). La même année, Lewis interprète les réactions acide-base comme un échange de doublet d'électrons (théorie non étudiée cette année).

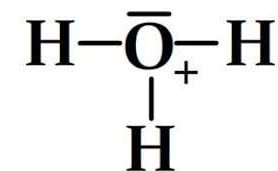


Soren Sorensen

Le pH



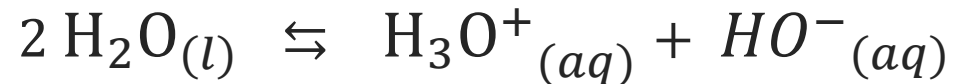
$$pH = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{c^0} \right)$$



Pourquoi des oxoniums dans l'eau?

Définition : Autoprotolyse de l'eau

L'eau est capable de réagir avec elle-même pour donner des ion oxonium H_3O^+ et des ion hydroxyde HO^- :

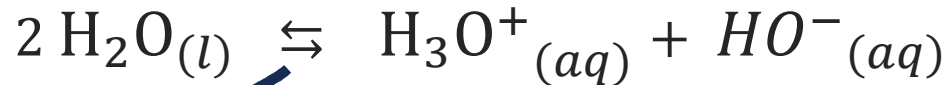


On appelle cette réaction l'***autoprotolyse de l'eau***.

Pourquoi des oxoniums dans l'eau?

Définition : Autoprotolyse de l'eau

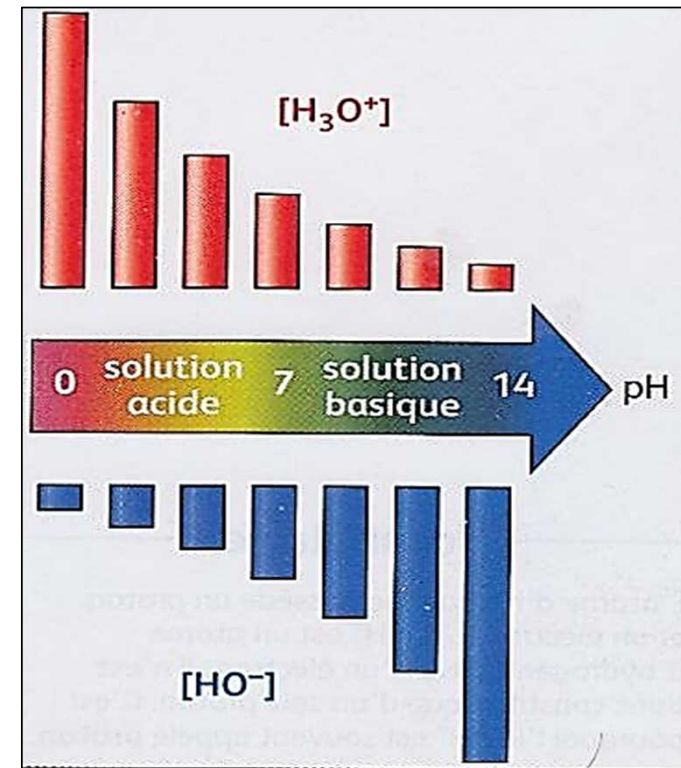
L'eau est capable de réagir avec elle-même pour donner des ion oxonium H_3O^+ et des ion hydroxyde HO^- :



On appelle cette réaction l'**autoprotolyse de l'eau**.

Produit ionique de l'eau

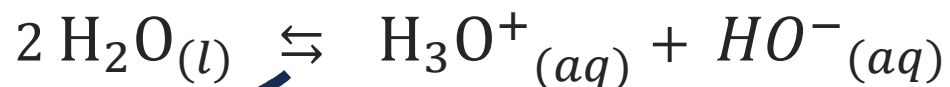
$$K_e = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f}{(c^0)^2} = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$



Pourquoi des oxoniums dans l'eau?

Définition : Autoprotolyse de l'eau

L'eau est capable de réagir avec elle-même pour donner des ion oxonium H_3O^+ et des ion hydroxyde HO^- :



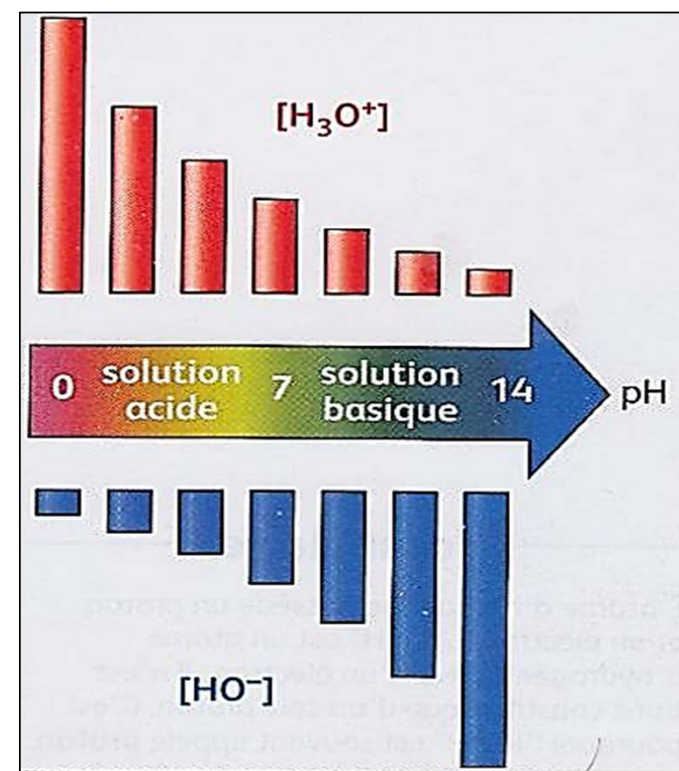
On appelle cette réaction l'**autoprotolyse de l'eau**.

Produit ionique de l'eau

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f}{(c^0)^2} = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

Notation p
→ cologarithme

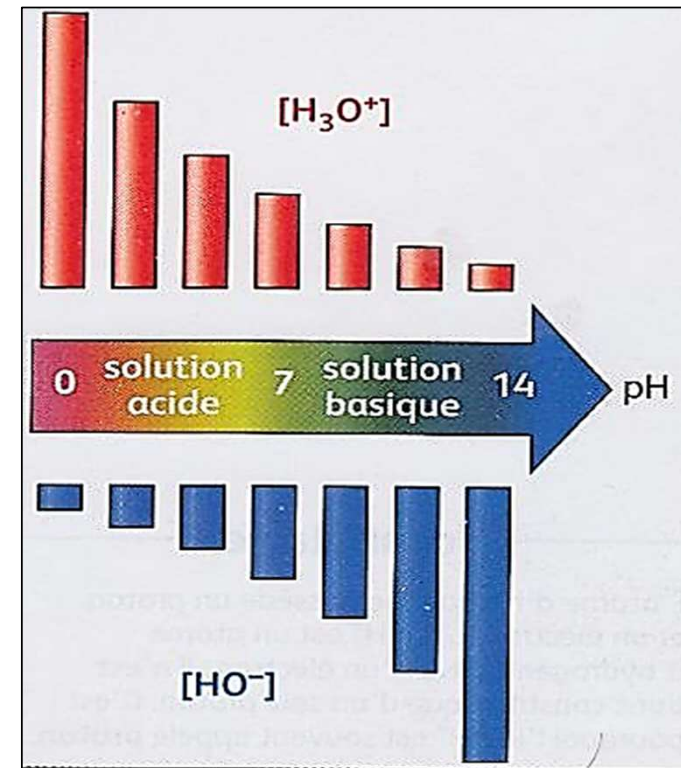
$$pK_e = -\log(K_e) = 14$$



L'échelle des pH

Définition : Echelle de pH

- Une solution pour laquelle $[H_3O^+]_f > [HO^-]_f$ est une **solution acide**.
- Une solution pour laquelle $[H_3O^+]_f < [HO^-]_f$ est une **solution basique**.
- Une solution pour laquelle $[H_3O^+]_f = [HO^-]_f$ est une **solution neutre**.



Applications

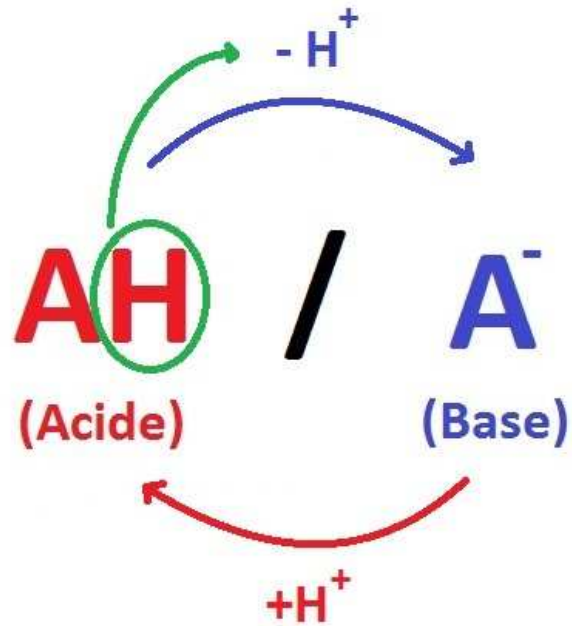
Calculer la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]$ et en ion hydroxyde $[HO^-]$ pour :

- du jus de citron à 25°C dont le pH vaut 2;
- du détergeant à 25°C dont le pH vaut 8,5;
- de la salive dont le pH vaut 6,9.

Précisez pour chacune de ces solutions si elle est acide , basique ou neutre.

Données: à 25 °C, $pK_e = 14$;
 à 37 °C, $pK_e = 13,6$.

Couple acide/base



Equation d'équilibre de Bronsted



Un acide est capable de céder un proton H^+

Une Base est capable de capter un proton H^+

Pour faire un échange, il faut être deux

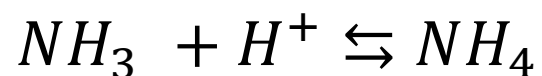
Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac

Noms	Couple	Equation d'équilibre de Bronsted
Acide éthanoïque (ou acétique) Ion éthanoate (ou acétate)	$CH_3COOH /$ CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
Ion ammonium Ammoniac	NH_4^+ / NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

Pour faire un échange, il faut être deux

Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac

Noms	Couple	Equation d'équilibre de Bronsted
Acide éthanoïque (ou acétique) Ion éthanoate (ou acétate)	CH_3COOH / CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
Ion ammonium Ammoniac	NH_4^+ / NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

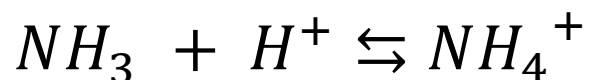


Réactifs à gauche !

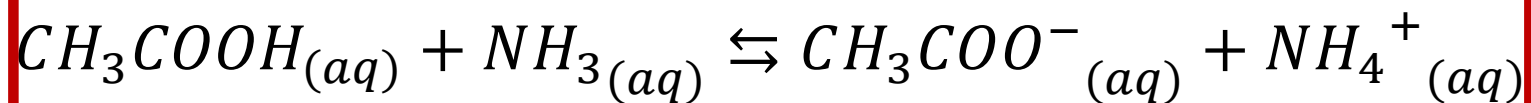
Pour faire un échange, il faut être deux

Exemple : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac

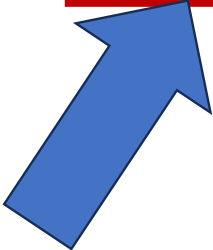
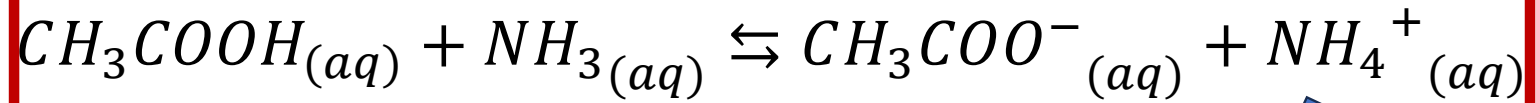
Noms	Couple	Equation d'équilibre de Bronsted
Acide éthanoïque (ou acétique) Ion éthanoate (ou acétate)	CH_3COOH / CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
Ion ammonium Ammoniac	NH_4^+ / NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$




Réactifs à gauche !



La réaction est-elle totale?

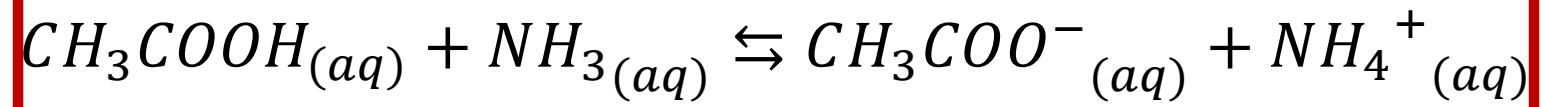


C'est un acide : son job est de se débarrasser de son H^+

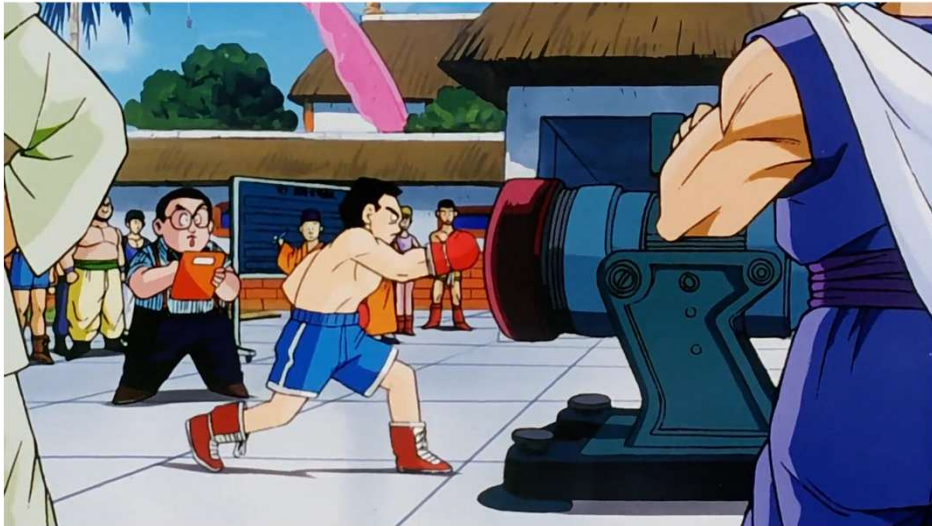


C'est un acide : son job est de se débarrasser de son H^+

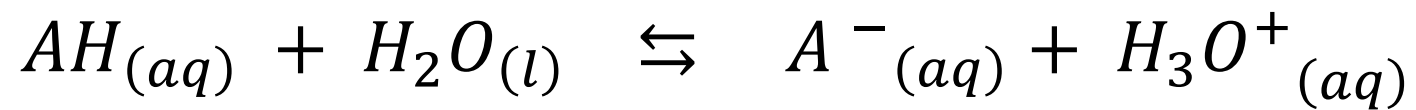
La réaction est-elle totale?



Mesurer la force d'un acide



Il faut une référence
commune :
on va prendre l'eau!



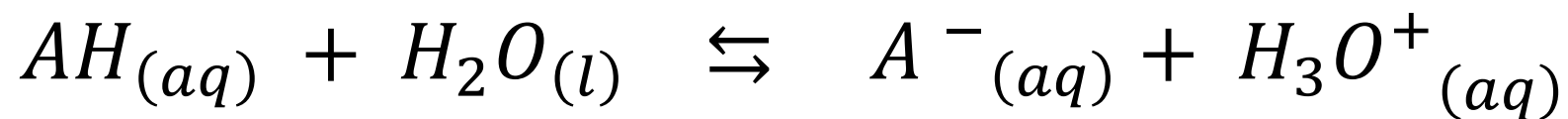
Mesurer la force d'un acide



Réaction limitée avec l'eau :
acide **faible**
(on va pouvoir les classer!)

Réaction totale avec l'eau :
acide **fort**

Attribuer un score à chaque acide faible



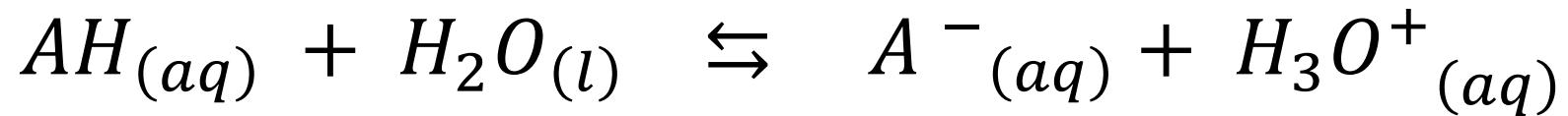
$$K_a = \frac{[A^{-}]_f \cdot [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f \cdot c^0}$$



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

associée au couple AH/A^{-}
et pas seulement à l'acide

Attribuer un score à chaque acide faible



$$K_a = \frac{[A^{-}]_f \cdot [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f \cdot c^0}$$

Plus K_a est grand,
plus l'acide est fort.



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

Plus pK_a est petit,
plus l'acide est fort.

Attribuer un score à chaque acide faible

pKa à 25 °C


$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{--}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

Comment se traduit la force pour un acide?

Dans de l'eau pure
(neutre)

Etat	Avancement volumique	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	<i>En excès (solvant)</i>	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	$c_{ini} - x_f$		x_f	x_f

$$[A^{-}]_f = \alpha \cdot c_{ini}(AH) \Rightarrow \alpha = \frac{[A^{-}]_f}{[A^{-}]_f + [HA]_f}$$



Coefficient de dissociation


Application — L'acide acétique

CH_3COOH est un acide faible dans l'eau, avec $pK_A = 4,8$ pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- .

- 1) Écrire la réaction de l'acide acétique avec l'eau.
- 2) Étant donnée la valeur de la constante de réaction (constante d'acidité), que vous préciserez, comment qualifieriez-vous la réaction ?
- 3) Par une astucieuse approximation sur le coefficient de dissociation α , proposez une expression simplifiée de K_A en fonction de α .
- 4) En déduire une estimation de α dans le cas où $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Commentez.


Et pour les bases ?

Dans de l'eau pure
(neutre)



Etat	Avancement volumique	$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	<i>En excès (solvant)</i>	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	$c_{ini} - x_f$		x_f	x_f

$$[HA]_f = \alpha \cdot c_{ini}(A^-) \Rightarrow \alpha = \frac{[HA]_f}{[A^-]_f + [HA]_f}$$



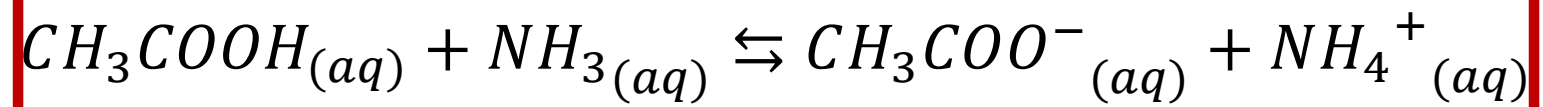
Coefficient de dissociation

Application — L'ammoniac

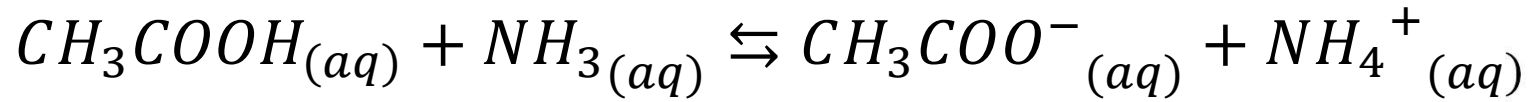
NH_3 est une base faible dans l'eau, avec $pK_A = 9,2$ pour le couple $NH_4^+ NH_3$.

- 1) Écrire la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 2) Étant donnée la valeur de la constante de réaction (constante d'acidité), que vous préciserez, comment qualifieriez-vous la réaction ?
- 3) Par une astucieuse approximation sur le coefficient de dissociation α , proposez une expression simplifiée de K_A en fonction de α .
- 4) En déduire une estimation de α dans le cas où $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Commentez.

Retour sur la réaction acide-base



Retour sur la réaction acide-base



$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{NH}_3]_f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot c^0} \cdot \frac{c^0 \cdot [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{NH}_3]_f}$$

$$K^0 = \frac{K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}$$

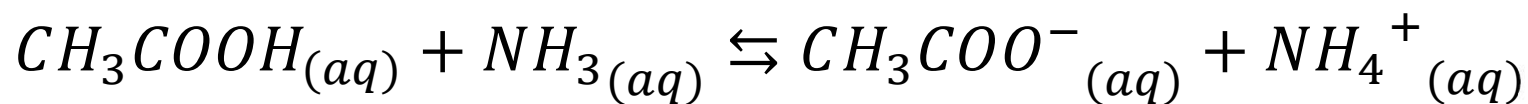
↓ $K_a = 10^{-pK_a}$

$$K^0 = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

		pKa à 25 °C	
↑	C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
	HO ⁻	14	H ₂ O
	CO ₃ ²⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
	NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
	HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
	CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
	HCOO ⁻	3,7	HCOOH
	H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
	NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
	Cl ⁻	-6,3	HCl

↓ Force de l'acide

Retour sur la réaction acide-base



$$K^0 = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Propriété : Sens de réaction thermodynamiquement favorisé

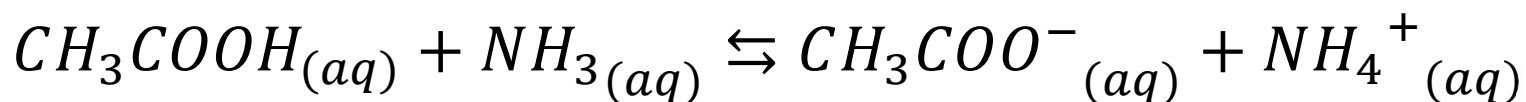
Si $K^0 > 1$ ($pK_{a2} > pK_{a1}$) → **sens direct** thermodynamiquement favorisé.

Si $K^0 < 1$ ($pK_{a2} < pK_{a1}$) → **sens inverse** thermodynamiquement favorisé.

		pKa à 25 °C	
	C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
	HO ⁻	14	H ₂ O
	CO ₃ ²⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
	NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
	HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
	CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
	HCOO ⁻	3,7	HCOOH
	H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
	NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
	Cl ⁻	-6,3	HCl

↑ Force de la base (à gauche)
 ↓ Force de l'acide (à droite)

Retour sur la réaction acide-base



$$K^0 = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Propriété : Sens de réaction thermodynamiquement favorisé

Si $K^0 > 1$ ($pK_{a2} > pK_{a1}$) → **sens direct** thermodynamiquement favorisé.

Si $K^0 < 1$ ($pK_{a2} < pK_{a1}$) → **sens inverse** thermodynamiquement favorisé.

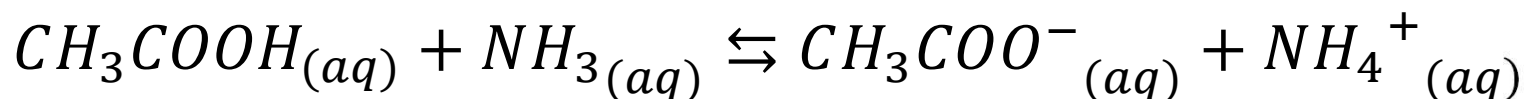
Définition : Réaction quantitative

- **Réaction quantitative** $\Leftrightarrow K^0 > 10^2$: On considérera la réaction totale.
- **Réaction non-quantitative** $\Leftrightarrow 10^{-2} < K^0 < 10^2$:
On ne peut négliger aucun réactif ni produit. L'avancement final se déduit à l'aide de la constante de réaction K .
- **Réaction non-quantitative et peu avancée (nulle)** $\Leftrightarrow K^0 < 10^{-2}$:
On peut négliger la quantité de produit formée devant la quantité de réactifs.

		pKa à 25 °C	
	C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
	HO ⁻	14	H ₂ O
	CO ₃ ²⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
	NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
	HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
	CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
	HCOO ⁻	3,7	HCOOH
	H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
	NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
	Cl ⁻	-6,3	HCl

↑ Force de la base (à gauche)
↓ Force de l'acide (à droite)

Retour sur la réaction acide-base



$$K^0 = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Définition : Réaction quantitative

- **Réaction quantitative** $\Leftrightarrow K^0 > 10^2$: On considérera la réaction totale.
- **Réaction non-quantitative** $\Leftrightarrow 10^{-2} < K^0 < 10^2$:
On ne peut négliger aucun réactif ni produit. L'avancement final se déduit à l'aide de la constante de réaction K .
- **Réaction non-quantitative et peu avancée (nulle)** $\Leftrightarrow K^0 < 10^{-2}$:
On peut négliger la quantité de produit formée devant la quantité de réactifs.

$$K^0 = 10^{(9,2 - 4,8)} = 10^{4,4} > 10^2 \quad \Rightarrow \quad \text{Réaction quantitative}$$

		pKa à 25 °C	
	C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
	HO ⁻	14	H ₂ O
	CO ₃ ²⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
	NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
	HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
	CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
	HCOO ⁻	3,7	HCOOH
	H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
	NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
	Cl ⁻	-6,3	HCl

↑ Force de la base (à gauche)
↓ Force de l'acide (à droite)

Applications

- 1) Écrire la réaction d'autoprotolyse de l'hydrogénocarbonate HCO_3^- .
Cette réaction est-elle quantitative?
- 2) Écrire la réaction entre l'acide acétique et l'hydrogénocarbonate HCO_3^- .
Cette réaction est-elle quantitative?

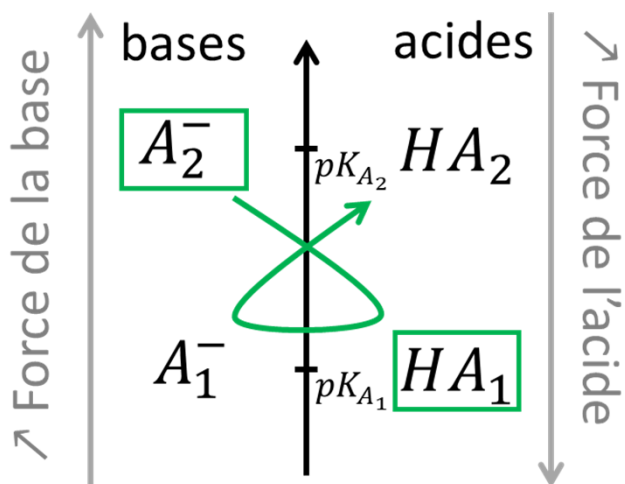
pKa à 25 °C

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{--}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

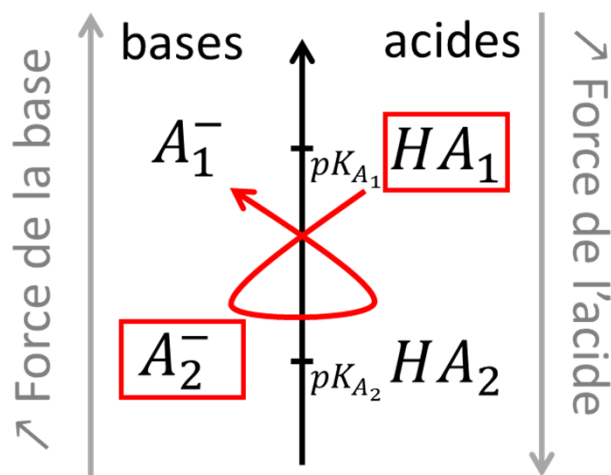
↑ Force de la base

↓ Force de l'acide

Une autre façon d'aborder les choses : La règle du gamma



La réaction entre
 HA_1 et A_2^-
est favorisée



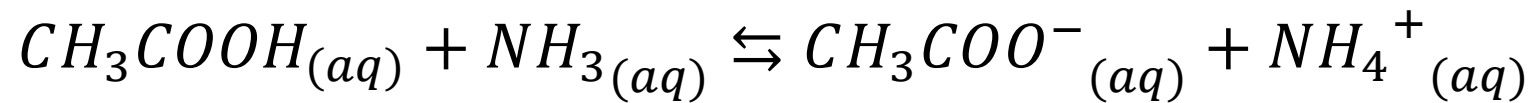
La réaction entre
 HA_1 et A_2^-
n'est pas favorisée

	pKa à 25 °C	
$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
HO^-	14	H_2O
CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

↑ Force de la base

↓ Force de l'acide

Une autre façon d'aborder les choses :
La règle du gamma



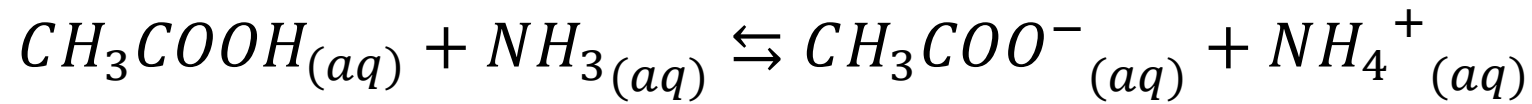
pKa à 25 °C

C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
HO ⁻	14	H ₂ O
CO ₃ ²⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
HCOO ⁻	3,7	HCOOH
H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
Cl ⁻	-6,3	HCl

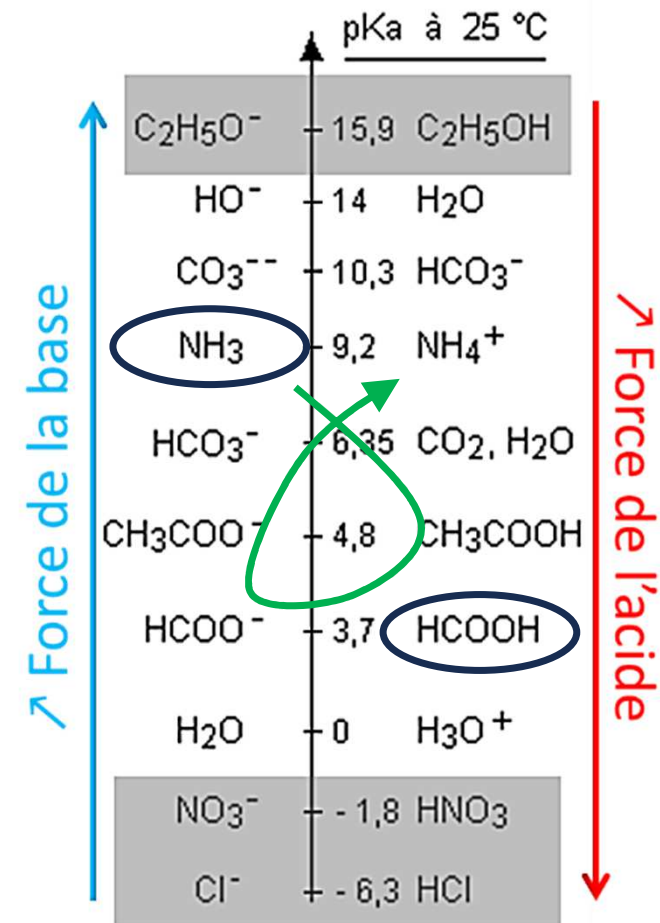
↑ Force de la base

↘ Force de l'acide

Une autre façon d'aborder les choses : La règle du gamma



Gamma γ vers la droite
sens direct thermodynamiquement favorisé



Et le pH dans tout ça?

pH d'une solution d'acide fort

Pas vrai si la concentration en soluté apportée c_{ini} est très faible!

Etat	Avancement volumique	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	En excès (solvant)	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	0		$x_f = c_{ini}$	$x_f = c_{ini}$

$$[H_3O^+]_f = c_{ini} \Rightarrow \boxed{pH = -\log(c_{ini})}$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau qui consomme des ions oxoniums

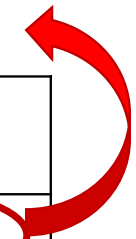
Application

Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Même question dans le cas $c_{ini} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

pH d'une solution de base forte

Pas vrai si la concentration en soluté apportée c_{ini} est très faible!



Etat	Avancement volumique	$A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightarrow HA_{(aq)} + HO_{(aq)}^-$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	<i>En excès (solvant)</i>	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	0		$x_f = c_{ini}$	$x_f = c_{ini}$

$$[HO^-]_f = c_{ini} \Rightarrow \boxed{pH = pK_e + \log(c_{ini})}$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau qui consomme des ions hydroxydes

Application

Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution de soude dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Même question dans le cas $c_{ini} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

pH d'une solution d'acide faible

Pas vrai si la concentration en soluté apportée c_{ini} est très faible!

Etat	Avancement volumique	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	<i>En excès (solvant)</i>	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	$c_{ini} - x_f$		x_f	x_f

$$K_a = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f \cdot c^0} \approx \frac{x_f \cdot x_f}{c_{ini}} \quad \longrightarrow \quad \boxed{pH = -\log(x_f) = \frac{1}{2} (pK_a - \log(c_{ini}))}$$

Acide faiblement dissocié : $c_{ini} \gg x_f$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau qui consomme des ions oxoniums

Application

Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

pKa à 25 °C

$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
HO^-	14	H_2O
CO_3^{--}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

↑ Force de la base

↓ Force de l'acide

pH d'une solution de base faible

Pas vrai si la concentration en soluté apportée c_{ini} est très faible!

Etat	Avancement volumique	$A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightarrow HA_{(aq)} + HO_{(aq)}^-$			
Initial	$x = 0$	c_{ini}	En excès (solvant)	0	$10^{-7} \approx 0$
Intermédiaire	x	$c_{ini} - x$		x	x
Final	x_f	$c_{ini} - x_f$		x_f	x_f

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[HA]_f \cdot [HO^-]_f}{[A^-]_f \cdot c^0} \approx \frac{x_f \cdot x_f}{c_{ini}}$$

Base faiblement dissocié : $c_{ini} \gg x_f$

$$pH = pK_e + \log(x_f)$$

$$pH = \frac{pK_e}{2} + \frac{1}{2}(pK_a + \log(c_{ini}))$$

On néglige l'autoprotolyse de l'eau qui consomme des ions oxoniums

Application

Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'ammoniac dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

pKa à 25 °C

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{--}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

↑ Force de la base

↓ Force de l'acide

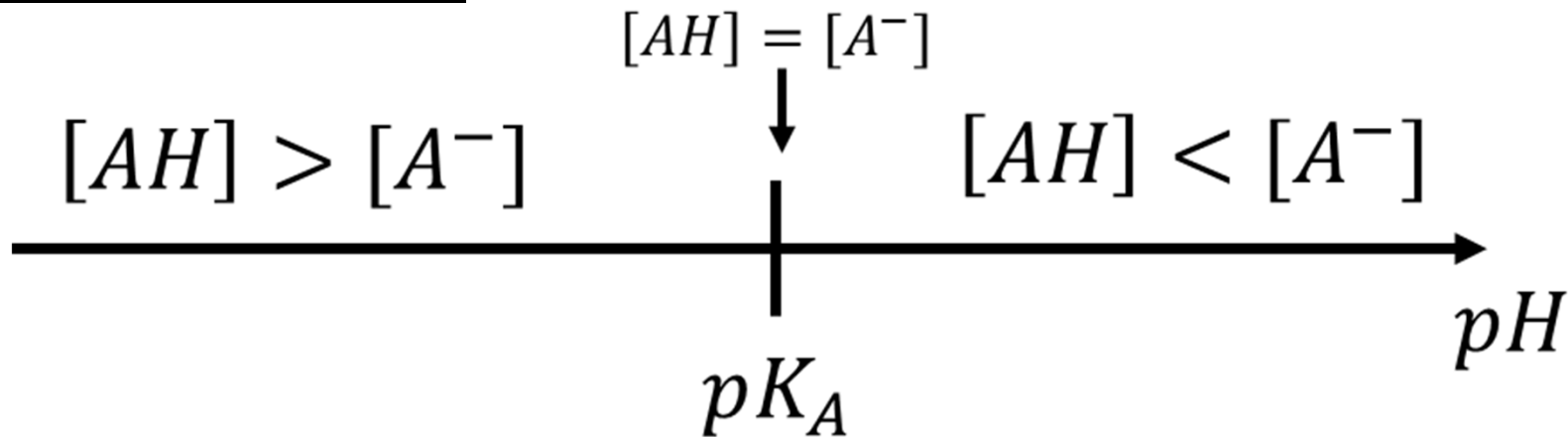
Et si plusieurs couples présents?

Si on connaît le pH de la solution:
Équation de Henderson-Hasselbalch et
Diagramme de prédominance

$$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 10^{pH-pK_a} \iff pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

« Démonstration » à connaître

Diagramme de prédominance



Application

- On dissout du carbonate de sodium solide Na_2CO_3 (concentration totale dissoute notée $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un litre d'eau.
- On mesure le pH à l'équilibre et on obtient $pH = 8$.

Quelle est la composition finale de la solution ?

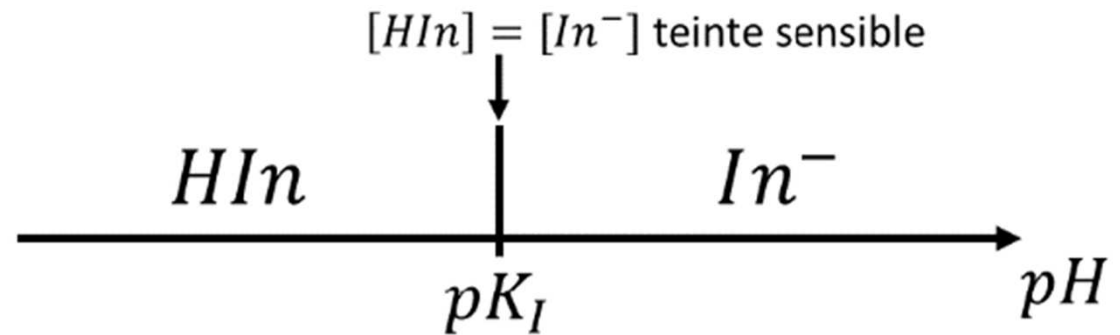
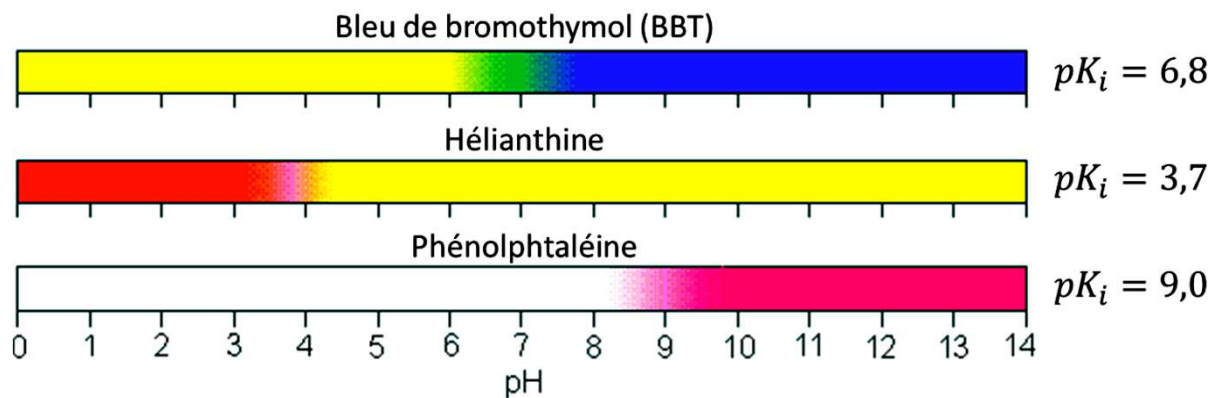
pKa à 25 °C

$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
HO^-	14	H_2O
CO_3^{--}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

↑ Force de la base

↓ Force de l'acide

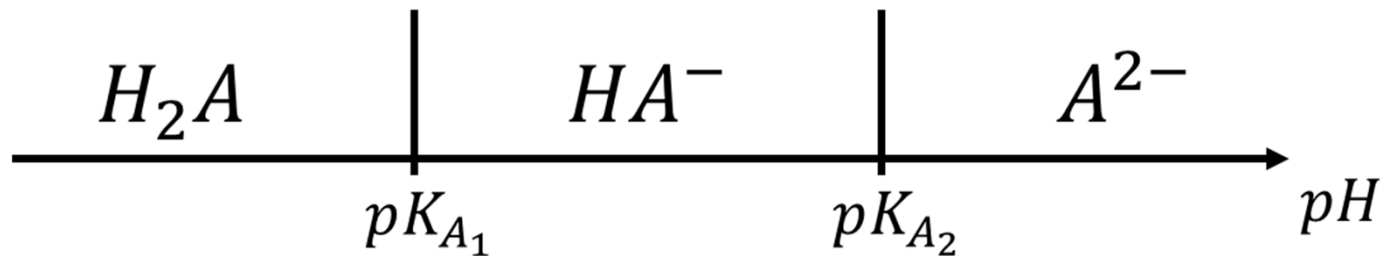
Si on connaît le pH de la solution:
Diagramme de prédominance



Si on connaît le pH de la solution: Diagramme de prédominance

Diagramme de prédominance d'un diacide

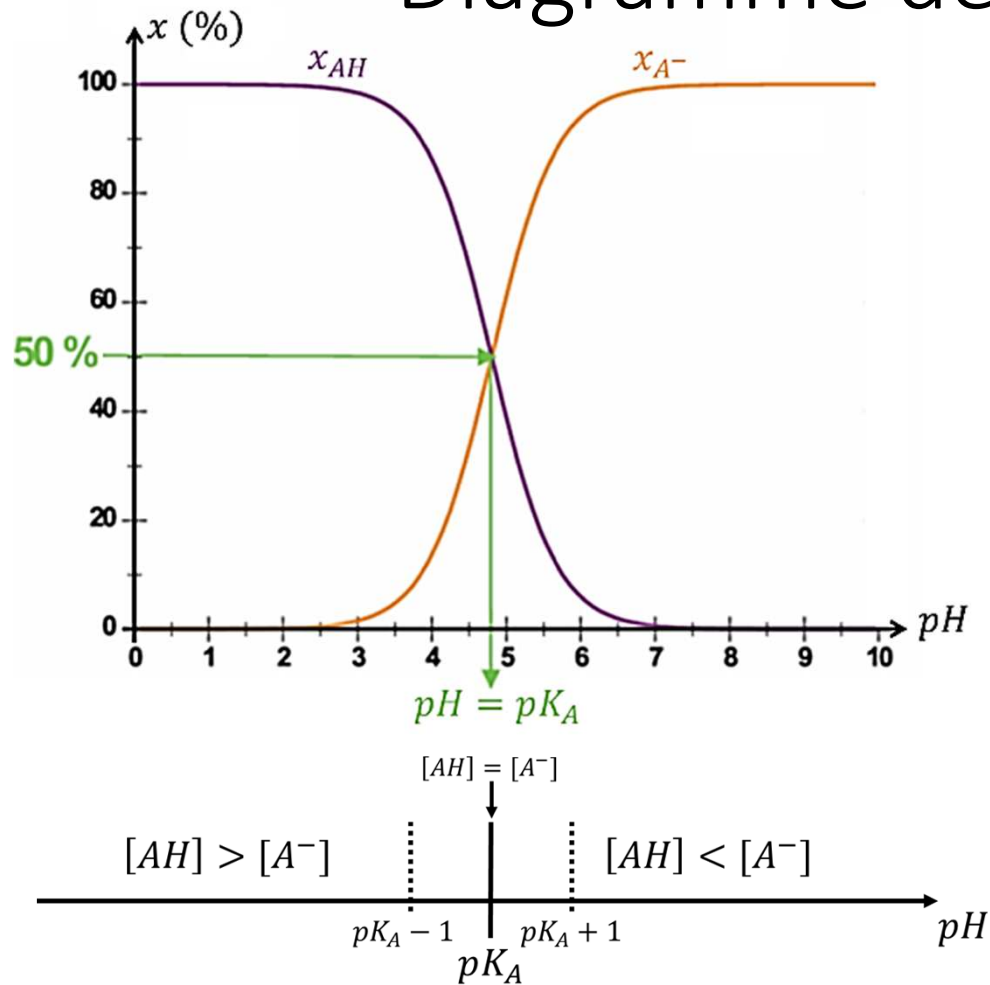
Dioxyde de carbone dissous Ion hydrogénocarbonate (<i>amphotère</i>)	$(H_2O, CO_2)/HCO_3^-$	Couple faible
Ion hydrogénocarbonate (<i>amphotère</i>) Ion carbonate	HCO_3^-/CO_3^{2-}	Couple faible



	pKa à 25 °C	
$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
HO^-	14	H_2O
CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

↑ Force de la base
↓ Force de l'acide

Si on connaît le pH de la solution:
 Diagramme de *distribution*



$$x_{AH} = \frac{[AH]_f}{[AH]_f + [A^-]_f}$$

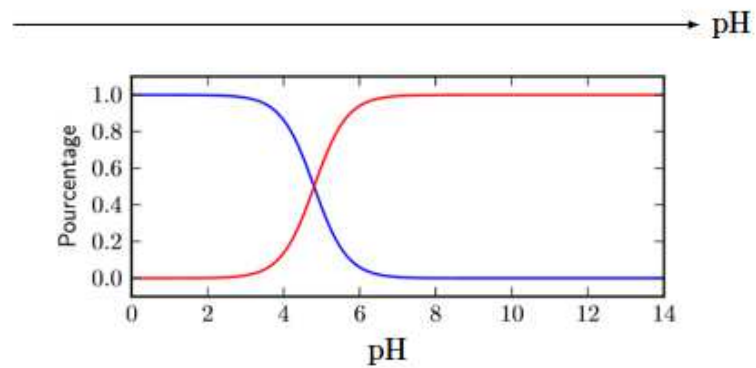
$$x_{A^-} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f + [A^-]_f}$$

$$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 10^{pH - pK_a}$$

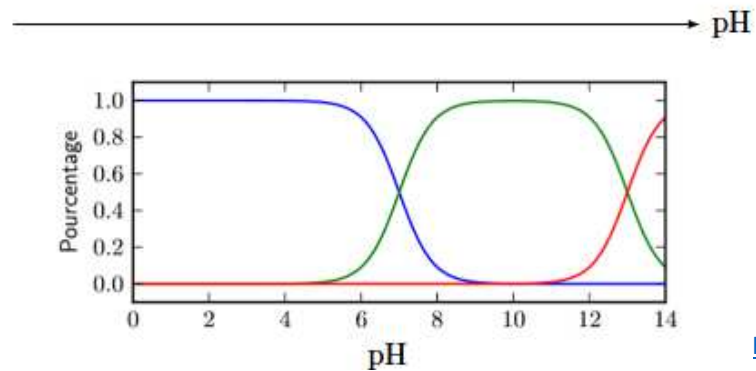
Application

À partir des diagrammes de distribution, construire le diagramme de prédominance et en déduire les pK_A des couples impliqués.

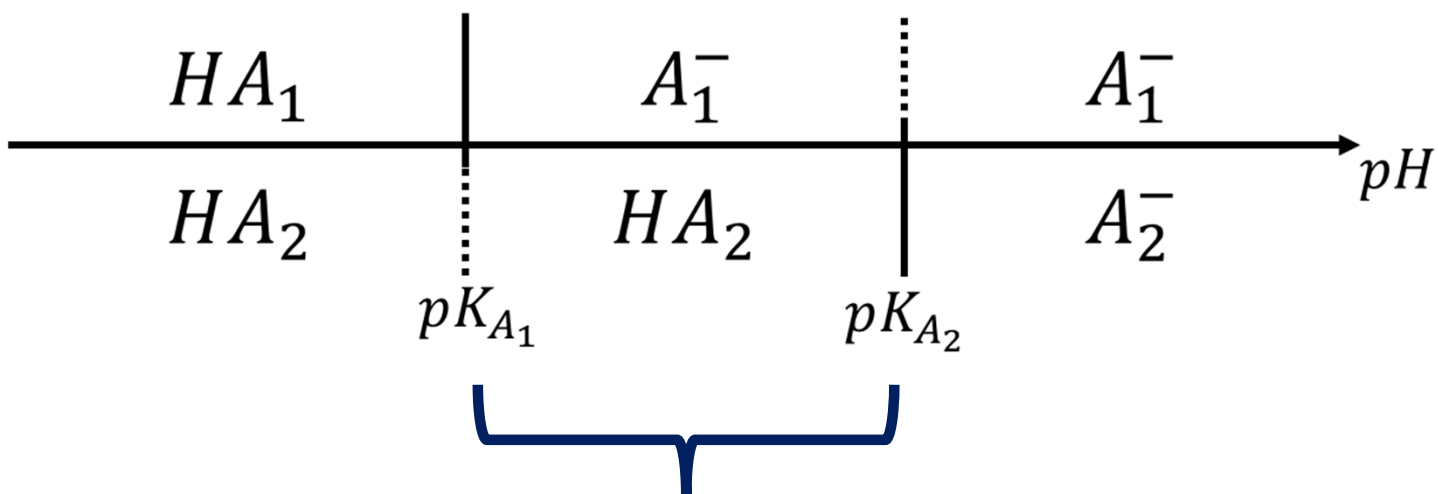
1/ Couple de l'acide acétique :



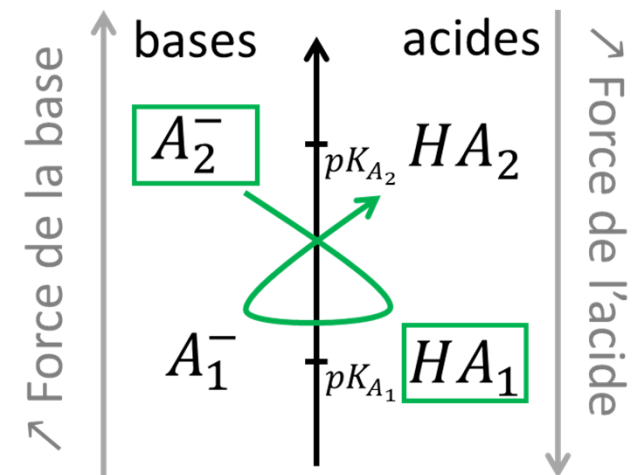
2/ Couples du diacide sulfureux H_2S :



Utilisation des diagrammes de prédominance pour prévoir des réactions



A_1^- et HA_2 peuvent coexister
→ pas de réaction



Application

1/ Les espèces NH_3 et CH_3COOH peuvent-elles coexister ?

2/ CO_2 , H_2O et CO_3^{2-} peuvent-ils coexister ?

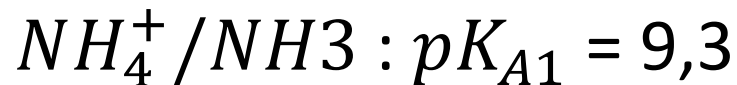
		pKa à 25 °C	
↑ Force de la base	$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
	HO^-	14	H_2O
	CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
	NH_3	9,2	NH_4^+
	HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
	CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
	$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
	H_2O	0	H_3O^+
	NO_3^-	-1,8	HNO_3
	Cl^-	-6,3	HCl
			↓ Force de l'acide

Prévoir l'équilibre : méthode de la réaction prépondérante

1. Placer les couples en présence sur une échelle des pK_a (avec ceux de l'eau, toujours présents). Les bases sont à gauche, les acides à droite !
2. Entourer les espèces chimiques présentes.
3. Grâce à la règle du gamma γ , identifier la **réaction prépondérante**, c'est-à-dire la réaction dont la constante de réaction est la plus élevée. Il s'agit du plus grand γ direct, ou du plus petit γ indirect.
4. Si la réaction prépondérante est **quantitative** (R.P.Q.), on la suppose totale et on cherche alors le réactif limitant. On détermine ainsi les quantités de matière de chaque espèce produite, puis on retourne au **3** pour trouver la réaction prépondérante suivante.
4. Si la réaction prépondérante est non-quantitative, on utilise l'équilibre associé pour calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces, ainsi que le pH. On parle alors d'**équilibre de contrôle** et on appelle cette réaction la **Réaction Prépondérante d'Équilibre** (R.P.E.). On a alors terminé.

Application

- On mélange en solution aqueuse de l'acide éthanoïque ($c_{0,1} = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$) et de l'ammoniac ($c_{0,2} = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$).
- On donne les pK_A des couples suivants :



Quel est l'état final du système ?