

Cours S2 A.4 : Étude quantitative de solutions acido-basiques

Classement des espèces :

On distingue les constituants d'une solution en espèce en fonction de leur concentration respective :

- ultra-majoritaire = l'eau (solvant) ;
- majoritaires = espèces dont la concentration est de l'ordre de grandeur de la concentration initiale de l'espèce introduite ;
- minoritaires = espèces 10 fois moins concentrées que les espèces majoritaires.

Hypothèses de travail :

- On ne prend en compte que les espèces réellement introduites en solution aqueuse ; ainsi, les ions H_3O^+ et HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau neutre dont la concentration initiale est de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ne seront pas comptabilisés à l'état initial.
- Les ions H_3O^+ et HO^- n'apparaîtront en tant que réactif (espèce majoritaire) que si un acide FORT ou une base FORTE ou un composé ionique les libèrent lors d'une réaction totale avec le solvant.
- Le pH sera déterminé à 0,1 près, c'est-à-dire pour une valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ connue à 10 % près ; les concentrations à l'équilibre ne seront donc données qu'avec 2 chiffres significatifs.
- Un terme sera négligé devant un autre dans les calculs de somme (ou différence) si sa valeur est 10 fois plus petite qu'un autre.
- On ne prend en compte que les réactions entre les espèces majoritaires et/ou le solvant (H_2O).

Étude des réactions

- Si une réaction est TOTALE, on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement maximal ($\xi_{\text{EF}} = \xi_{\text{max}}$) :

Exemple 1 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de HNO_3 (acide FORT) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction TOTALE	HNO_3	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$	$+ \text{NO}_3^-$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0
EF (en mol.L⁻¹)	0	–	0,010	0,010

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(0,010) = 2,0 \quad (\text{solution ACIDE})$$

Exemple 2 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH (totalement soluble) dans 100,0 mL d'eau distillée.

réaction TOTALE	NaOH	$\rightarrow \text{Na}^+$	$+ \text{HO}^-$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	0	0
EF (en mol.L⁻¹)	0	0,010	0,010

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{0,010}\right) = 12,0 \quad (\text{solution BASIQUE})$$

- Si une réaction équilibrée est quasi-totale ($K^\circ > 10^3$) (on dit aussi qu'elle est « **quantitative** »), on la traite en première approximation **comme** une réaction TOTALE => on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement maximal ($\xi_{EF} \approx \xi_{\max}$) :

Exemple 3 : on introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de H_3O^+ et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de HO^- dans 100,0 mL d'eau distillée. Les deux espèces sont incompatibles.

réaction quasi-totale	HO^-	+ H_3O^+	= 2 H_2O	$K_1^\circ = 10^{+14}$
EI (en mol.L⁻¹)	0,020	0,010	–	
EF (en mol.L⁻¹)	0,010	$\varepsilon \approx 0$	–	

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{Ke}{0,010}\right) = 12,0 \quad (\text{solution BASIQUE})$$

Exemple 4 : on introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de HCO_2H (acide faible $pK_a = 3,8$) et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol de NH_3 (base faible $pK_a' = 9,2$) dans 10,0 mL d'eau distillée. Les deux espèces sont incompatibles.

réaction quasi-totale	NH_3	+ HCO_2H	= NH_4^+	+ HCO_2^-	$K_1^\circ = 10^{+5,4}$
EI (en mol.L⁻¹)	0,020	0,010	0	0	
EF (en mol.L⁻¹)	0,010	$\varepsilon \approx 0$	0,010	0,010	

$$\Rightarrow pH = pK_a' + \log\left(\frac{0,010}{0,010}\right) = pK_a' = 9,2 \quad (\text{solution TAMPON})$$

- Si une réaction équilibrée est quelconque ($K^\circ < 10^3$), on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement à l'équilibre ($\xi_{EF} \approx \xi_{eq}$) :

Exemple 5 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de HA (acide faible pK_a) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction équilibrée	HA	+ H_2O	= H_3O^+	+ A^-	$K_2^\circ = K_a = 10^{-pK_a} < 1$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0	
Eq (en mol.L⁻¹)	$0,010 - \xi_v$	–	ξ_v	ξ_v	

Il reste à calculer ξ_v en fonction de la valeur de K°

$$- \text{ si } 10^3 > K^\circ > 10^{-3}, \text{ on résout exactement l'équation : } K^\circ = \frac{[H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq} C^\circ} = \frac{\xi_v^2}{(0,010 - \xi_v)}$$

$$\text{pour } K^\circ = 10^{-2} \Rightarrow \xi_v = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log(0,62 \cdot 10^{-2}) = 2,2 \quad (\text{solution ACIDE})$$

– si $K^\circ < 10^{-3}$, on peut négliger ξ_v devant la concentration initiale en supposant que sa valeur sera a priori très faible (10 fois moins au minimum), on résout alors une équation simplifiée :

$$\text{pour } K^\circ = 10^{-6} \Rightarrow \text{on suppose } 0,010 \gg \xi_v \text{ et on écrit } K^\circ = \frac{\xi_v^2}{0,010} = 10^{-6} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-6} \times 0,010}$$

$$\Rightarrow \xi_v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,010 \quad (\text{vérification que } \xi_v \text{ est bien 10 fois plus petit}).$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-4}) = 4,0 \quad (\text{solution ACIDE, mais moins que la précédente acide plus faible})$$

Exemple 6 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de A^- (base faible pK_a) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction équilibrée	A ⁻	+ H ₂ O	= HO ⁻	+ HA	K ₂ ^o = Ke/Ka = 10 ^{pKa-pKe} < 1
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0	
Eq (en mol.L⁻¹)	0,010 – ξ _v	–	ξ _v	ξ _v	

Il reste à calculer ξ_v en fonction de la valeur de K^o

– si 10³ > K^o > 10⁻³, on résout exactement l'équation : $K^o = \frac{[HO^-]_{eq}[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq}C^o} = \frac{\xi_v^2}{(0,010 - \xi_v)}$

pour K^o = 10⁻² => ξ_v = 0,62.10⁻² mol.L⁻¹ => pH = -log($\frac{Ke}{\xi_v}$) = pKe + log(0,62.10⁻²) = 11,8

(solution BASIQUE)

– si K^o < 10⁻³, on peut négliger ξ_v devant la concentration initiale en supposant que sa valeur sera a priori très faible (10 fois moins au minimum), on résout alors une équation simplifiée :

pour K^o = 10⁻⁶ => on suppose 0,010 ≫ ξ_v et on écrit $K^o = \frac{\xi_v^2}{0,010} = 10^{-6} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-6} \times 0,010}$

=> ξ_v = 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ≪ 0,010 (vérification que ξ_v est bien 10 fois plus petit).

=> pH = -log($\frac{Ke}{\xi_v}$) = pKe + log(1,0.10⁻⁴) = 10,0

(solution BASIQUE, mais moins que la précédente base plus faible)

Exemple 7 : Introduction d'un ampholyte

On introduit n₀ = 0,10 mole de NaHS_(s) (hydrogénosulfure de sodium) dans 1,0 L d'eau distillée.

On donne : pKa (H₂S / HS⁻) = pKa₁ = 7,0 et pKa (HS⁻ / S²⁻) = pKa₂ = 13,0

Dissolution totale du sel : NaHS_(s) → HS⁻_(aq) + Na⁺_(aq) => [HS⁻]₀ = 0,10 mol.L⁻¹

autoprotolyse de l'ampholyte	2 HS ⁻	= H ₂ S	+ S ²⁻	K ^o = Ka ₂ /Ka ₁ = 10 ⁻⁶
EI (en mol.L⁻¹)	0,10	0	0	réaction équilibrée très limitée
Eq (en mol.L⁻¹)	0,10 – 2 ξ _v	ξ _v	ξ _v	

$$K^o = \frac{[S^{2-}]_{eq}[H_2S]_{eq}}{[HS^-]_{eq}^2} = \frac{\xi_v^2}{(0,10 - 2\xi_v)^2} = 10^{-6} \ll 1$$

si 0,10 ≫ 2 ξ_v ⇒ ξ_v = (√K^o) × 0,10 = 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ≪ 0,10 (hypothèse vérifiée)

=> [HS⁻]_{eq} = 0,10 mol.L⁻¹ et [H₂S]_{eq} = [S²⁻]_{eq} = ξ_v = 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[HS^-]_{eq} h}{[H_2S]_{eq}} \times \frac{[S^{2-}]_{eq} h}{[HS^-]_{eq}} = h^2 \Rightarrow h = \sqrt{Ka_1 Ka_2} \Leftrightarrow pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = 10,00$$

=> [H₃O⁺]_{eq} = 1,0.10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ (très petit)

Rappel, résolution numérique avec Python :

Exemple 5 :

```
import numpy as np #Pour faire divers calculs
from scipy.optimize import fsolve #Importe la fonction pour faire la résolution d'équation
## Constantes d'équilibre et concentration initiale
K=10**(-2) # K° de la réaction HA + H2O = A(-) + H3O(+)
C=10**(-2) # Concentration initiale de HA en mol/L
def func(x): #définit l'équation qui doit s'annuler
    return x**2-K*(C-x)
x_solution = fsolve(func, C/2) #résolution du système
print('avancement = ',format(x_solution[0], "#.1e"),'mol/L') #affiche la solution de x = [H3O(+)]
pH=-np.log10(x_solution[0]) #calcule le pH
print('pH = ',format(pH,"#.1f")) #affiche le pH
```

Exemple 6 :

```
import numpy as np #Pour faire divers calculs
from scipy.optimize import fsolve #Importe la fonction pour faire la résolution d'équation
## Constantes d'équilibre et concentration initiale
K=10**(-2) # K° de la réaction A(-) + H2O = HA + HO(-)
C=10**(-2) # Concentration initiale de A(-) en mol/L
def func(x): #définit l'équation qui doit s'annuler
    return x**2-K*(C-x)
x_solution = fsolve(func, C/2) #résolution du système
print('avancement = ',format(x_solution[0], "#.1e"),'mol/L') #affiche la solution de x = [HO(-)]
pH=-np.log10(10**(-14)/x_solution[0]) #calcule le pH
print('pH = ',format(pH,"#.1f")) #affiche le pH
```