



© 2002 Université de Liège
Département de Chimie
Groupe Transition
<http://www.ulg.ac.be/grptrans>

Conditions d'utilisation **des versions électroniques des modules de chimie**

Vous pouvez:

- consulter les versions électroniques sur un ou plusieurs ordinateurs
- imprimer un ou plusieurs modules pour une distribution en classe en mentionnant l'origine du didacticiel
- distribuer gratuitement un ou plusieurs fichiers PDF ou ZIP complets et sans modification à d'autres personnes

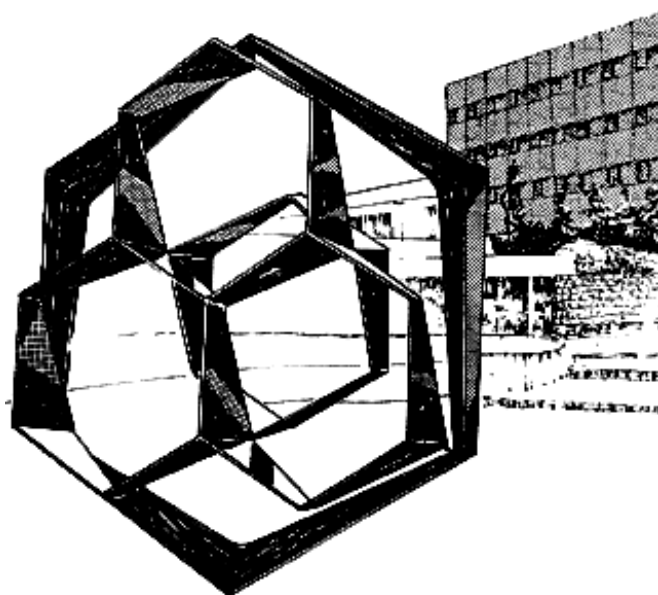
Vous ne pouvez pas:

- modifier ou traduire un module
- enlever ou modifier les logos ou les copyrights
- recopier entièrement ou partiellement un module pour l'inclure dans un autre projet
- mettre à disposition les versions électroniques des modules sur un autre site internet
- inclure les fichiers ZIP ou PDF dans un projet commercial (p.ex. un CD-ROM d'un périodique) sans autorisation écrite préalable du Groupe Transition

Responsable administratif:
André Cornélis
Université de Liège
Institut de Chimie B6
Sart-Tilman
B 4000 Liège (Belgique)
Fax: +32-4-3664738
Email: Andre.Cornelis@ulg.ac.be

Remédiation chimie :

**G. KROONEN
R. CAHAY
V. COLLIGNON
A. CORNÉLIS
B. LEYH
H. MARTIAL
R. WUYTACK**



pH et EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Année académique 2002-2003

Prérequis

Ce module fait logiquement suite au module "Les acides et les bases en solution aqueuse".

Il suppose que l'étudiant maîtrise les notions développées dans ce module :

- *acides et bases selon Brønsted,*
- *couple acide-base,*
- *constante d'acidité K_a (pK_a) et constante de basicité K_b (pK_b),*
- *degré d'ionisation*
- *constante d'autoprotolyse de l'eau.*

Il doit connaître la liste des acides et des bases forts.

Il doit être capable de classer des acides et des bases en forts et faibles en consultant une table des K_a (pK_a).

Une table des pK_a figure à la fin du fascicule.

Les règles permettant de déterminer le nombre de chiffres significatifs sont reprises dans le module « Les chiffres significatifs ».

Objectifs

Au terme de ce module, l'étudiant sera capable :

- *de répertorier toutes les espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide, de base ou de sel ;*
- *d'exprimer et de vérifier les équations de conservation de matière (des espèces) et d'électroneutralité, pour ces solutions ;*
- *de calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans ces solutions et de décider des approximations licites ;*
- *d'établir un classement des espèces présentes en solution en fonction de leurs concentrations ;*
- *de calculer le pH d'une solution aqueuse avec une précision maximale de 0,1 unité ;*
- *de prévoir le sens d'une réaction acide-base, qualitativement en utilisant une table des K_a et quantitativement en calculant la constante d'équilibre de la réaction.*

Introduction

Lors de l'étude des propriétés acido-basiques des solutions aqueuses, on est souvent amené à faire des calculs de concentrations et de pH.

Ces calculs nécessitent généralement le passage par l'utilisation combinée des relations de conservation de la matière (ou des espèces) et d'électroneutralité, ainsi que des constantes d'équilibre, dont le produit ionique de l'eau K_W .

Pour prévoir les réactions acide-base qui peuvent se dérouler, lors du mélange de deux solutions, il faut préalablement répertorier les espèces présentes en solution et les classer par ordre d'importance.

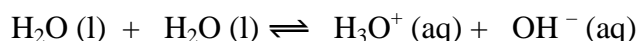
1. Relations de conservation de la matière et d'électroneutralité

Dans une réaction chimique, il y a non seulement conservation de la matière, c'est la loi de Lavoisier, mais aussi de la neutralité électrique du système, ce qu'exprime la relation d'électroneutralité.

Exprimons ces relations dans deux cas simples.

1.1. Cas de l'eau pure

L'eau est un ampholyte : une molécule d'eau jouant le rôle d'acide de Brönsted transfère un proton à une autre molécule d'eau jouant le rôle de base. C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Le produit ionique de l'eau K_W caractérise cet équilibre :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

Les espèces présentes dans l'eau sont : - des molécules d'eau ;
- des ions H_3O^+ et OH^- .

- Imaginons une situation où l'eau n'aurait pas encore subi l'autoprotolyse et serait donc constituée uniquement de molécules d'eau ; dans ce cas, la concentration en molécules d'eau, appelée concentration analytique et notée c , serait de 55,5 mol/L.

$$\text{En effet : } c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g}}{(18,0 \text{ g/mol}) \cdot 1\text{L}} = 55,5 \text{ mol/L}$$

Suite à la réaction d'autoprotolyse, un certain nombre de molécules d'eau se retrouvent sous forme ionisée. Lorsque l'équilibre d'autoprotolyse est atteint, l'eau se trouve sous trois formes : des molécules d'eau, des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ c'est-à-dire des molécules d'eau qui ont fixé un proton et des ions $\text{OH}^-(\text{aq})$ c'est-à-dire des molécules d'eau qui ont cédé un proton. Globalement, on écrit :

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{initial}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{équilibre}} + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{équilibre}} + n(\text{OH}^-)_{\text{équilibre}}$$

Cette relation traduit la conservation des espèces.

Si l'on considère un volume V d'eau, on pourra écrire :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{initial}}}{V} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{équilibre}} + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{équilibre}} + n(\text{OH}^-)_{\text{équilibre}}}{V}$$

ou $c_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$ (2)

La notation $c_{\text{H}_2\text{O}}$ représente la concentration globale (ou concentration analytique) en eau sous toutes ses formes, tandis que $[\text{H}_2\text{O}]$ représente la concentration en eau à l'équilibre.

L'eau est électriquement neutre. Par conséquent, même si la réaction d'autoprotolyse fait apparaître des ions, globalement le milieu reste neutre. La quantité des charges positives apportées par les ions positifs (cations) doit donc être égale à la quantité des charges négatives apportées par les ions négatifs (anions). C'est ce qu'exprime la relation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

En combinant les relations (1), (2) et (3), on calcule aisément les concentrations de toutes les espèces présentes dans l'eau pure :

$$- K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,0.10^{-14} (\text{mol/L})^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{D'où, } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0.10^{-14} (\text{mol/L})^2} = 1,0.10^{-7} \text{ mol/L}$$

- de l'équation (2), on peut déduire la concentration en molécules d'eau à l'équilibre :

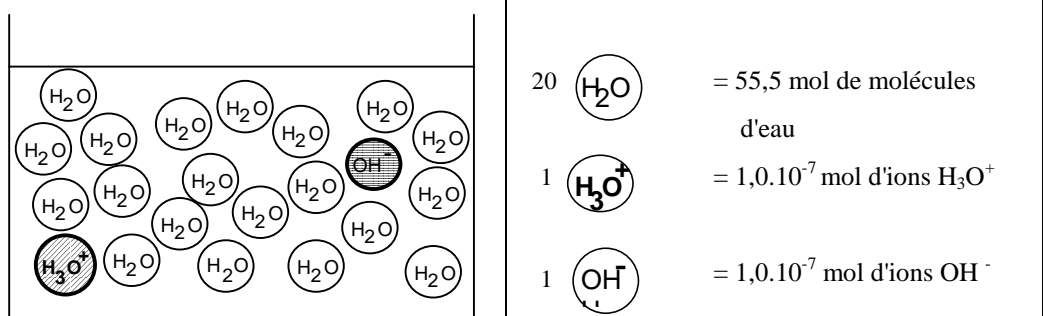
$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}} - ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])$$

$$= 55,5 \text{ mol/L} - (1,0.10^{-7} \text{ mol/L} + 1,0.10^{-7} \text{ mol/L})$$

$$= 55,5 \text{ mol/L, en tenant compte des chiffres significatifs.}$$

On constate, dans ce cas, que la concentration en molécules d'eau à l'équilibre est pratiquement identique à la concentration initiale : l'eau est un électrolyte extrêmement faible, il n'y a que $1,8.10^{-7} \%$ de molécules d'eau qui sont ionisées (environ une molécule d'eau sur 555 millions).

Le dessin suivant permet de visualiser les espèces présentes dans l'eau et leur abondance relative :



Puisque nous étudions les réactions acide-base en solution aqueuse, dans chaque cas, quelle que soit la nature du soluté, nous devons envisager la réaction d'autoprotolyse de l'eau, ce qui entraînera la présence des ions H_3O^+ et OH^- . Ce sont les molécules de solvant H_2O qui sont cependant toujours en quantité largement supérieure à celle des autres espèces.

Les développements suivants ne sont valables que pour des solutions diluées ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$).

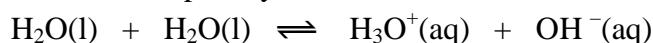
1.2. Cas d'une solution aqueuse de NaCl

Soit une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration

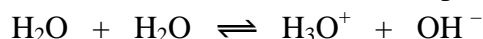
$$c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}.$$

Dans cette solution, ont lieu :

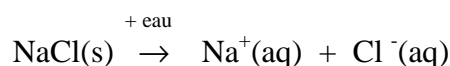
- la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Par la suite, chaque fois que nous écrirons la réaction d'autoprotolyse de l'eau, nous l'écrirons sous forme simplifiée :



- la dissociation complète (quantitative) de NaCl, sel très soluble dans l'eau :



Les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

La relation de conservation des espèces traduit le fait que tout le sel introduit dans l'eau se retrouve sous forme dissociée. La lecture molaire de l'équation de dissociation de NaCl permet d'écrire :

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

Comme $n = c \cdot V$ et que les différentes espèces sont dissoutes dans le même volume V de solution, l'équation (2) devient :

$$c_{\text{NaCl}} \cdot V = [\text{Na}^+] \cdot V = [\text{Cl}^-] \cdot V$$

Dès lors, si l'on divise les deux membres de l'équation (2) par V , on peut exprimer la relation de conservation des espèces par l'équation

$$c_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (2')$$

Remarquons que, dans nos conventions d'écriture,

- c_X représente toujours la concentration totale de soluté dans la solution : on l'appelle concentration analytique du soluté X

- [Y] représente la concentration effective de l'espèce en solution, par exemple sa concentration à l'équilibre.

On exprime l'électroneutralité de la solution par l'équation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

En effet, la charge globale apportée par les ions positifs est égale, en valeur absolue, à la charge globale apportée par les ions négatifs.

Comme dans le cas de l'eau, la combinaison du produit ionique de l'eau et des relations (2') et (3) permet de calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.

- De l'équation de conservation des espèces (2') et de la valeur de la concentration analytique, on peut déduire :

$$c_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

- En remplaçant $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans l'équation d'électroneutralité (3), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = [\text{OH}^-] + 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

D'où, on déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

- Du produit ionique de l'eau, on extrait :

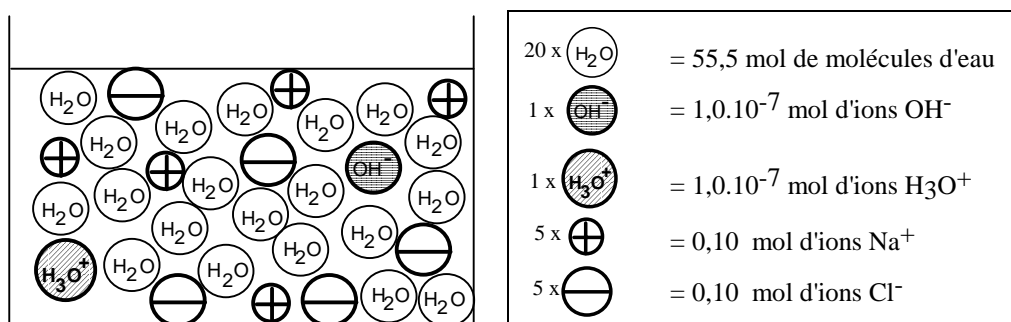
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- La concentration des molécules d'eau vaut

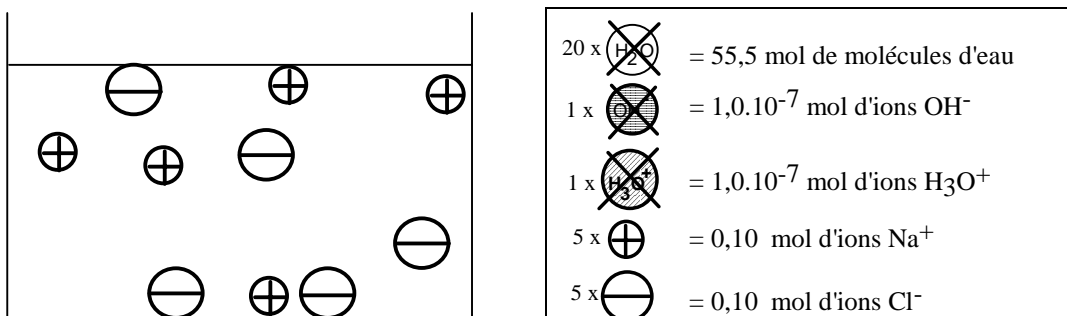
$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 55,5 \text{ mol/L} - 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \\ = 55,5 \text{ mol/L}.$$

Comme dans le cas de l'eau pure, ce sont les molécules d'eau qui sont largement majoritaires par rapport aux autres espèces.

Le dessin ci-dessous permet de visualiser, les espèces présentes dans un litre de solution aqueuse de NaCl ($c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) et leur abondance relative.



Si on ne représente plus les molécules d'eau sur le dessin, les espèces les plus abondantes dans un litre de solution sont :



Remarquons que les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- sont identiques dans la solution de NaCl et dans l'eau : elles valent $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Dès lors, le pH de l'eau pure, comme celui de la solution aqueuse de NaCl, vaut :
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,0 \cdot 10^{-7} = 7,0$
 Ces deux milieux sont neutres du point de vue acido-basique.

1.3. Cas d'une eau minérale du commerce

Une solution aqueuse est électriquement neutre. Dès lors, la charge électrique globale apportée par les ions positifs doit être égale à la charge globale apportée par les ions négatifs. Nous venons de le montrer dans deux exemples simples : le cas de l'eau et celui d'une solution aqueuse de NaCl.

Envisageons encore un exemple un peu plus complexe où interviennent des ions portant un nombre de charges élémentaires non unitaires.

Voici la composition d'une eau minérale de la région liégeoise :

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Teneur en mg/L	47,6	2,5	65	18	0,4	35	42	307

Exprimons, en mmol/L, les concentrations des ions et les quantités de charges apportées par ces ions.

Insistons sur le fait qu'une mole d'ions Na^+ apporte une mole de charges positives, alors qu'une mole d'ions Al^{3+} apporte 3 moles de charges positives.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Teneur en mg/L	47,6	2,5	65	18	0,4	35	36	307
M(g/mol)	23,0	39,1	40,1	24,3	19,0	35,5	96,0	61,0
Teneur en mmol/L	2,07	0,064	1,6	0,74	0,02	0,99	0,38	5,03
Quantité de charges (mmol/L)	2,07	0,064	2 . 1,6	2 . 0,74	0,02	0,99	2 . 0,38	5,03

- La somme des charges positives apportées par les cations vaut :

$$1.[Na^+] + 1.[K^+] + 2.[Ca^{2+}] + 2.[Mg^{2+}] = \\ 2,07 + 0,064 + 2 . 1,6 + 2 . 0,74 = 6,81 \text{ mmol/L}$$

- La somme des charges négatives apportées par les anions vaut :

$$1.[F^-] + 1.[Cl^-] + 2.[SO_4^{2-}] + 1.[HCO_3^-] = \\ 0,02 + 0,99 + 2 . 0,38 + 5,03 = 6,80 \text{ mmol/L}$$

Aux erreurs de mesure près, la somme des charges positives apportées par les cations est égale à la somme des charges négatives apportées par les anions ; la solution est donc électriquement neutre.

Pour cette solution, l'équation d'électroneutralité exprimée en fonction des concentrations s'écrit :

$$1.[Na^+] + 1.[K^+] + 2.[Ca^{2+}] + 2.[Mg^{2+}] = 1.[F^-] + 1.[Cl^-] + 2.[SO_4^{2-}] + 1.[HCO_3^-]$$

Il convient bien entendu d'y ajouter les concentrations des ions H₃O⁺ et OH⁻ toujours présents puisque nous sommes en solution aqueuse. Si nous sommes à pH = 7, ces concentrations sont égales et négligeables par rapport aux autres.

Dans la relation d'électroneutralité, seules les concentrations des ions sont prises en compte ; les espèces qui se trouvent sous forme moléculaire neutre n'interviennent pas, puisqu'elles n'apportent aucune charge.

En résumé, dans le bilan d'électroneutralité, il importe de multiplier la concentration de chaque ion par la charge qu'il porte.

Conclusions

1. La relation de conservation de la matière exprime le fait que la quantité de matière du soluté (par exemple NaCl) introduit dans la solution doit être conservée. En effet, il y a conservation du nombre total d'atomes de chaque espèce.

Fréquemment, on fera appel implicitement à cette conservation de la matière par le biais de la conservation des espèces.

Pour exprimer les concentrations des espèces en solution, nous utiliserons deux symboles : c et $[]$

- c représente la concentration telle qu'elle résulterait de l'introduction du soluté dans le solvant, sans qu'il y ait de réaction. On l'appelle concentration analytique.

A tout moment, elle est égale à la somme des concentrations des différentes espèces provenant du soluté.

- $[]$ représente la concentration en une espèce donnée existant effectivement, à un instant donné, ou dans un état donné, par exemple à l'état d'équilibre.

2. Comme nous ne considérons ici que des solutions aqueuses d'acides, de bases ou de sels dont la concentration du soluté est inférieure ou égale à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L, ce sont toujours les molécules du solvant H_2O qui sont en quantité largement supérieure à celle des autres espèces.

Dans le cas de l'eau, on aura toujours la relation :

$$\begin{aligned} [H_2O] &= c_{H_2O} - ([H_3O^+] + [OH^-]) \\ &= 55,5 \text{ mol/L} - ([H_3O^+] + [OH^-]) \end{aligned}$$

2. Toute solution aqueuse est électriquement neutre, ce que traduit la relation d'électroneutralité.

Questions

1. a) Répertoriez les espèces présentes dans une solution aqueuse de nitrate d'hydrogène (acide nitrique), $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
b) Ecrivez la relation d'électroneutralité.

2. On dissout, dans un peu d'eau, 5,15 g de bromure de sodium NaBr et 1,60 g de sulfate de potassium K_2SO_4 .
On complète avec de l'eau jusqu'à obtenir 0,250 L de solution.
Sans tenir compte des interactions des ions avec l'eau :
 - a) Ecrivez les équations de dissociation de chaque sel dans l'eau.
 - b) Calculez les concentrations de tous les ions présents dans la solution.
 - c) Ecrivez la relation d'électroneutralité.

3. On prépare une solution aqueuse de saccharose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, en dissolvant 20 g de saccharose dans 0,25 L d'eau.
 - a) Quels sont les ions présents dans cette solution ?
 - b) Ecrivez la relation d'électroneutralité.

Pour rappel, une solution aqueuse de saccharose ne conduit pas davantage le courant électrique que l'eau pure.

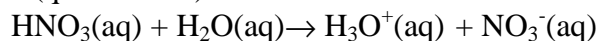
Réponse 1

Le nitrate d'hydrogène est un acide fort.

Dans la solution de HNO_3 , les réactions qui ont lieu sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- l'ionisation totale (quantitative) de l'acide :

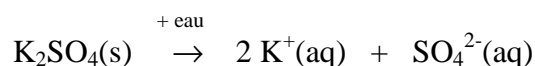
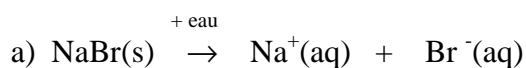


a) Les espèces présentes dans la solution sont les ions H_3O^+ , NO_3^- , OH^- et les molécules de H_2O .

b) La relation d'électroneutralité s'écrit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Réponse 2



b) Masse molaire de $\text{NaBr} = 102,9 \text{ g/mol}$,

$$\text{d'où, } n_{\text{NaBr}} = \frac{5,15 \text{ g}}{102,9 \text{ g/mol}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Masse molaire de $\text{K}_2\text{SO}_4 = 174,0 \text{ g/mol}$

$$\text{d'où, } n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{1,60 \text{ g}}{174,0 \text{ g/mol}} = 9,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Les concentrations de ces sels et des ions provenant de leur dissociation dans l'eau valent donc :

	$c = n/V \text{ (mol/L)}$	Concentrations des ions (mol/L)
NaBr	$5,00 \cdot 10^{-2} / 0,250 = 2,00 \cdot 10^{-1}$	$[\text{Na}^+] = [\text{Br}^-] = 2,00 \cdot 10^{-1}$
K_2SO_4	$9,20 \cdot 10^{-3} / 0,250 = 3,68 \cdot 10^{-2}$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 3,68 \cdot 10^{-2}$ $[\text{K}^+] = 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 7,36 \cdot 10^{-2}$

c) Les ions présents dans cette solution sont Na^+ , Br^- , K^+ , SO_4^{2-} , sans oublier les ions H_3O^+ et OH^- de l'eau, présents en très petites quantités.

Les ions Na^+ , K^+ , Br^- , H_3O^+ et OH^- portent une seule charge (positive ou négative).

Les ions SO_4^{2-} sont porteurs de deux charges négatives : ils apportent une quantité de charge deux fois plus grande que les ions précédents.

La relation d'électroneutralité s'écrit :

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Br}^-] + 2.[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Réponse 3

Le saccharose n'est pas ionisé dans l'eau. D'où, dans la solution aqueuse de saccharose, les seuls ions présents sont ceux qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

La relation d'électroneutralité s'écrit donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

2. Les espèces présentes dans différentes solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels et leur importance.

Comme nous venons de le montrer dans deux cas simples, l'utilisation combinée des relations de conservation des espèces, d'électroneutralité et du produit ionique de l'eau, permet de calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution, de les classer ensuite par ordre d'importance et de déduire le pH de la solution. Dans le cas de solutions d'acides et de bases faibles, nous utiliserons en plus les constantes d'acidité.

Solutions aqueuses d'acides

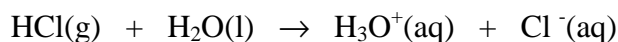
2.1. Solutions aqueuses d'acides forts

2.1.1. Les espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide fort

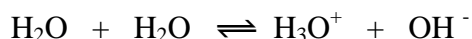
Soit une solution aqueuse de HCl de concentration analytique

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

Lors de sa dissolution, HCl gazeux réagit quantitativement avec l'eau, ce qu'on peut représenter par l'équation :



L'eau est toujours le siège de la réaction d'autoprotolyse :



Cet équilibre est caractérisé par le produit ionique de l'eau :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

Les espèces présentes dans la solution aqueuse de HCl sont donc :

- des ions H_3O^+ qui proviennent de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions OH^- qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions Cl^- ;
- des molécules d'eau.

Puisque HCl réagit quantitativement avec l'eau, qui est toujours en large excès, l'équation qui traduit la conservation des espèces sera :

$$c_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2)$$

Pourquoi ne pas écrire $c_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$?

Tous les ions H_3O^+ présents dans la solution ne proviennent pas de l'ionisation de l'acide ; des ions H_3O^+ proviennent aussi de l'autoprotolyse de l'eau. D'où,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} = 1,0 \cdot 10^{-1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}}$$

Calculons la contribution à la concentration en ions H_3O^+ des ions H_3O^+ qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

HCl étant un acide fort, une solution $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ en HCl a une concentration en ions H_3O^+ au moins égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et par conséquent, en tenant compte du produit ionique, une concentration en ions OH^- égale à $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$.

L'autoprotolyse de l'eau produisant les ions H_3O^+ et OH^- en quantités égales, la contribution en H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau sera inférieure à $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$.

En conséquence,

- la relation de conservation des espèces (2) pourra aussi s'écrire :

$$c_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2')$$

Pour les solutions d'acides forts dont la concentration est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, on considérera que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = c_a$.

Rappelons que c_a est appelée concentration analytique en acide.

- la relation d'électroneutralité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$ (3) pourra se simplifier puisque la concentration des ions OH^- est négligeable devant $[\text{Cl}^-]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (3')$$

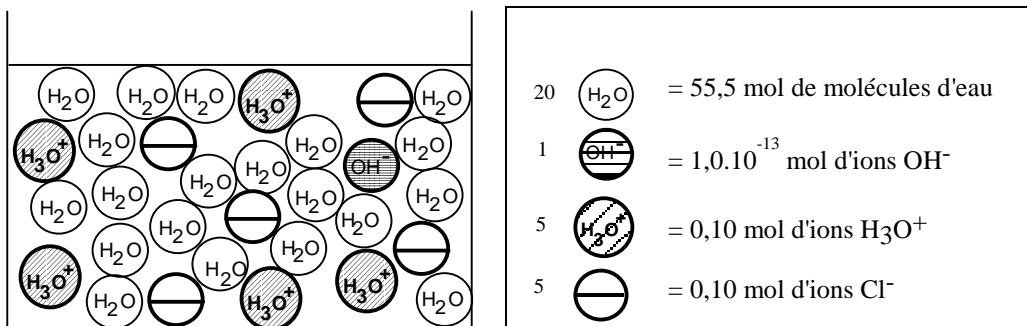
Dans la solution aqueuse de HCl, les molécules d'eau sont encore une fois largement majoritaires :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 - 1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{OH}^-] = 55,4 \text{ mol/L}$$

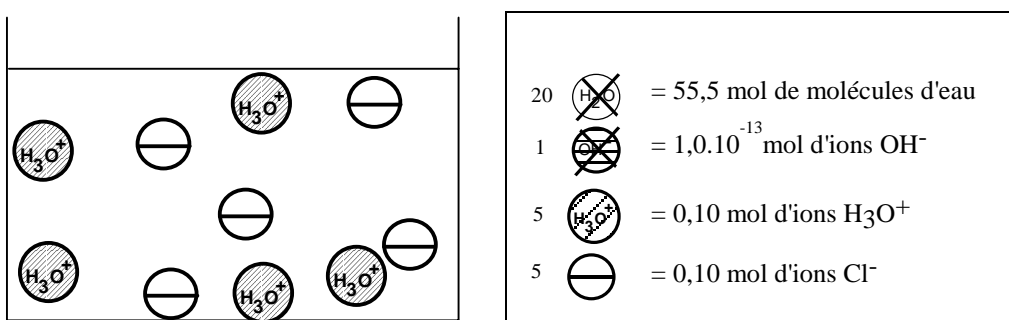
Remarque : nous constatons que même dans une solution d'acide fort, la concentration en eau est voisine de $55,5 \text{ mol/L}$. Pour les autres solutions aqueuses diluées d'acides et de bases, nous ne calculerons plus cette concentration, sachant que l'eau est l'espèce largement majoritaire dans ces solutions, les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- sont négligeables par rapport à la concentration en eau.

2.1.2. Classement des espèces par ordre d'importance des concentrations.

Le dessin ci-dessous représente les différentes espèces présentes dans la solution aqueuse de HCl, $c = 0,1 \text{ mol/L}$ et leurs abondances relatives, dans un litre de solution.



Si on ne représente pas les molécules d'eau sur le dessin, les espèces en plus grandes concentrations, dans un litre de solution, sont :



2.1.3. Calcul du pH de la solution de HCl, $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

De la relation de conservation des espèces (2') et de la relation d'électroneutralité (3'), on a déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
D'où,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,0.$$

Rappelons que nos approximations ne permettent pas une précision supérieure à 0,1 unité dans les calculs de pH.

Exercice 4

Supposons une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration analytique $c_a = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Si on applique de manière automatique la formule générale de pH des solutions d'acides forts ($\text{pH} = -\log c_a$), on obtient $\text{pH} = 8,0$. Ce résultat est inacceptable, puisqu'un pH supérieur à 7,0 caractérise une solution à caractère basique, à 25°C.

Expliquez ce résultat aberrant.

Réponse 4

La concentration de l'acide est tellement faible que, dans ce cas, on ne peut pas négliger la concentration des ions H_3O^+ qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

La concentration totale des ions H_3O^+ vaut donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'acide}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} + 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (1)$$

En remplaçant dans l'équation du produit ionique de l'eau, on obtient

$$\begin{aligned} K_W &= [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} + 1,00 \cdot 10^{-8}).[\text{OH}^-]_{\text{de l'eau}} \\ &= 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \end{aligned}$$

Les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont égales. Par conséquent, on peut écrire :

$$K_W = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} + 1,00 \cdot 10^{-8}).[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}}^2 + 1,00 \cdot 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} - 1,0 \cdot 10^{-14} = 0$$

dont la seule solution acceptable est $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}} = 9,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

En remplaçant dans l'équation (1), on obtient la concentration totale des ions H_3O^+ :

$$9,51 \cdot 10^{-8} + 1,00 \cdot 10^{-8} = 1,051 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

et par conséquent, le pH de la solution vaut $-\log 1,051 \cdot 10^{-7} = 6,978$.

Ce résultat est raisonnable, il correspond à une solution très légèrement acide.

Si on se limite à une décimale, le résultat devient $\text{pH} = 7,0$.

Conclusions

Dans une solution aqueuse d'acide fort HA de concentration $1.10^{-6} \text{ mol/L} \leq c_a \leq 1.10^{-1} \text{ mol/L}$,

a) les réactions qui ont lieu sont :

- l'ionisation de l'acide $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- l'autoprotolyse de l'eau $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

b) $c_a = [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ exprime la relation de conservation des espèces.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ exprime l'électroneutralité de la solution

Cette équation pourra généralement se simplifier, puisque la concentration des ions OH^- (inférieure à $1,0.10^{-7} \text{ mol/L}$) est très faible et donc négligeable dans une solution d'acide fort.

c) les espèces présentes et leurs concentrations, sont :

Espèces présentes	H_3O^+	A^-	OH^-
Concentrations (mol/L)	c_a	c_a	$\frac{1,0.10^{-14}}{c_a}$

Le classement des concentrations des espèces est :

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

d) Le pH d'une solution aqueuse d'acide fort vaut :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_a$$

Exercices

5. Les espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide perchlorique, ou perchlorate d'hydrogène sont:
- a) des ions H_3O^+ , ClO_4^- , OH^- et des molécules H_2O et $HClO_4$;
 - b) des ions H_3O^+ , ClO_4^- , OH^- uniquement ;
 - c) des ions H_3O^+ , ClO_4^- , OH^- et des molécules d'eau.

Quelle est la proposition correcte ?

6. Etablissez un classement par ordre de concentrations croissantes des espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique ou iodure d'hydrogène HI.
- a) $[H_3O^+] < [I^-] < [H_2O]$;
 - b) $[H_3O^+] = [I^-] < [H_2O]$;
 - c) $[OH^-] = [H_3O^+] < [H_2O]$

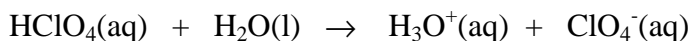
Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) correcte(s) ?

7. Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 vaut 2,3.
Quelle est la concentration analytique de l'acide introduit dans cette solution ?

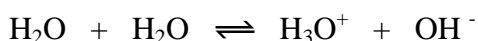
Réponse 5

La proposition c est correcte.

L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort. En solution aqueuse, il a réagi quantitativement avec les molécules d'eau, ce qu'on peut représenter par l'équation :



Comme dans toute solution aqueuse, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau :



Les espèces présentes dans la solution aqueuse de HClO_4 sont donc uniquement :

- des ions H_3O^+ qui proviennent de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions ClO_4^- ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des molécules d'eau.

Réponse 6

La proposition b est correcte.

L'acide iodhydrique HI est un acide fort.

Dans la solution aqueuse de cet acide ont lieu :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- l'ionisation de l'acide : $\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$

Les espèces présentes dans la solution de HI sont donc :

- des ions H_3O^+ qui proviennent de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions I^- ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des molécules d'eau.

HI étant un acide fort, on peut écrire : $c_a = [\text{I}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, car la concentration en ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable par rapport à celle de l'acide.

Comme dans toutes les solutions aqueuses, ce sont les molécules d'eau qui sont largement majoritaires par rapport aux autres espèces.

Réponse 7

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.

On peut calculer le pH d'une solution d'acide fort par la relation

$$\text{pH} = -\log c_a \quad \text{et} \quad c_a = 10^{-\text{pH}}$$

D'où, $2,3 = -\log c_a$

Et par conséquent : $c_a = 10^{-2,3} = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$

2.2. Solutions aqueuses d'acides faibles

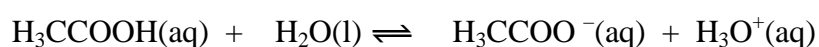
2.2.1. Les espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide acétique H_3CCOOH

Considérons une solution aqueuse d'acide acétique (ou acide éthanóïque) de concentration analytique $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Dans cette solution ont lieu deux réactions :



b) l'acide éthanóïque étant un acide faible ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$), sa réaction avec l'eau mène à un état d'équilibre que l'on peut représenter par l'équation :



Au départ $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ $55,5 \text{ mol/L}$ - -

A l'équilibre $(1,0 \cdot 10^{-1} - x) \text{ mol/L}$ $(55,5 - x) \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$

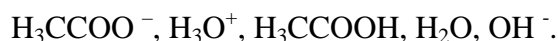
$$\text{où } x = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'acide}}$$

A priori, on n'écrit pas $x = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

car les ions H_3O^+ proviennent à la fois de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau.

D'où, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = x + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}}$

Les espèces présentes dans la solution d'acide acétique sont :



Calculons les concentrations de ces différentes espèces.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces :

En solution aqueuse, l'acide éthanóïque va se répartir en deux formes H_3CCOOH et H_3CCOO^- . Au bilan, la somme des concentrations des deux formes doit être égale à la concentration analytique.

$$c_a = [\text{H}_3\text{CCOOH}] + [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2)$$

- Relation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

- De l'expression du produit ionique de l'eau (1), on peut déduire :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En remplaçant $[\text{OH}^-]$ dans l'équation (3), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] + \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4)$$

La concentration des ions OH^- ($= \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$) est très petite, puisqu'on se trouve en milieu acide ; d'où celle-ci sera généralement négligeable par rapport à la concentration des ions H_3CCOO^- . Dans ce cas, l'équation (3) se simplifiera :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] \quad (4')$$

En conséquence, comme pour les acides forts, on pourra considérer que dans cette solution d'acide faible, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}}$ est négligeable par rapport à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de H_3CCOOH . Dès lors,

$$x = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- L'équilibre d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau est caractérisé par la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad (5)$$

En remplaçant $[\text{H}_3\text{CCOO}^-]$ et $[\text{H}_3\text{CCOOH}]$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en utilisant les relations (2) et (4'), on obtient :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{H}_3\text{CCOO}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad (5') \end{aligned}$$

Par transformation, on obtient une équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

dont les deux solutions sont :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L et } [\text{H}_3\text{O}^+] = - 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Seule la solution $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ est acceptable, car on doit rejeter la valeur négative, qui n'a pas de sens physique.

D'où, les concentrations des différentes espèces sont :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{CCOO}^-] &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{CCOOH}] &= 1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L arrondi à } 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-3}} \right) \text{ mol/L} = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Remarque : approximations.

- La simplification que nous avons faite dans l'équation (4') se justifie. Comme on se trouve en présence d'une solution d'un acide pas trop faible et pas trop dilué, la concentration des ions OH^- , qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau, est négligeable par rapport à la concentration des ions H_3O^+ et donc des ions H_3CCOO^- . Les résultats confirment cette hypothèse : la concentration des ions OH^- , qui vaut $7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$, est nettement inférieure à celle des ions H_3CCOO^- ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$).

- D'autre part, dans cette solution d'acide acétique, la fraction d'acide dissocié en ions est très faible.

En effet, le coefficient de dissociation vaut

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{c_{\text{H}_3\text{CCOOH}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}} = 0,013$$

Il n'y a donc que 1,3% de molécules d'acide introduites en solution qui sont ionisées dans une solution d'acide acétique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Dans ce cas, la concentration en acide ionisé et donc la concentration en ion éthanoate $[\text{H}_3\text{CCOO}^-]$ est très faible par rapport à la concentration analytique d'acide introduit dans la solution $c_{\text{H}_3\text{CCOOH}}$.

Rappelons une fois encore que $c_{\text{H}_3\text{CCOOH}}$ représente la concentration analytique (initiale) de l'acide mis en solution, tandis que $[\text{H}_3\text{CCOOH}]$ représente la concentration en acide non ionisé à l'équilibre.

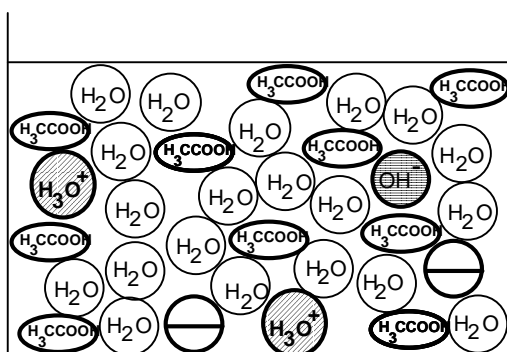
En conséquence, on pourrait simplifier la relation de conservation des espèces (2) et obtenir l'équation suivante :

$$c_a = [\text{H}_3\text{CCOOH}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (6)$$

Cette approximation supplémentaire revient donc à considérer qu'à l'équilibre la concentration en acide éthanoïque non ionisé est pratiquement égale à la concentration analytique de l'acide (à 1,3% près). Nous reviendrons sur cette approximation plus loin.

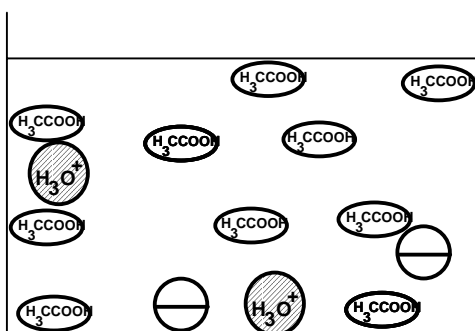
2.2.2.1. Classement des différentes espèces par ordre d'importance des concentrations

Le schéma ci-dessous représente les espèces présentes dans un litre de solution et leurs abondances relatives :



20		= 55,5 mol de molécules d'eau
1		= $7,7 \cdot 10^{-12}$ mol d'ions OH^-
10		= $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol de H_3CCOOH
2		= $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+
2		= $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3CCOO^-

Si on ne représente pas les molécules d'eau sur le dessin, les espèces en plus grandes concentrations dans un litre de solution sont :



20		= 55,5 mol de molécules d'eau
1		= $7,7 \cdot 10^{-12}$ mol d'ions OH^-
10		= $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol de H_3CCOOH
2		= $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+
2		= $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3CCOO^-

Le classement des différentes espèces par ordre de concentrations décroissantes est :

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{CCOOH}] > [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

2.2.1.2. pH de la solution de H_3CCOOH

L'utilisation combinée des relations de conservation des espèces, d'électroneutralité, de la constante d'acidité de l'acide acétique et du produit ionique de l'eau nous a permis de calculer toutes les concentrations des espèces présentes en solution et donc la concentration des ions H_3O^+ . D'où, on déduit aisément le pH de la solution d'acide éthanoïque H_3CCOOH , $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,9$$

Remarque : Nous avons montré que, dans cette solution, l'acide acétique est très peu ionisé (1,3%), ce qui nous a amené à écrire une forme approchée de la relation de conservation des espèces (6) :

$$c_a = [\text{H}_3\text{CCOOH}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Si on introduit cette approximation dans l'expression de la constante d'acidité K_a (5), on obtient l'équation :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol/L})$$

Par transformation, on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-6} (\text{mol/L})^2$$

$$\text{et } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

En conséquence, malgré l'approximation faite, on obtient par calcul, en tenant compte des chiffres significatifs, la même valeur de pH que celle obtenue ci-dessus :

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot c_a} = -\log 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,9$$

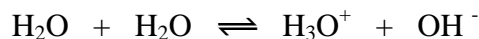
Avant de généraliser, nous allons effectuer le raisonnement et les calculs pour une solution d'un autre acide faible, de constante d'acidité plus grande, donc un peu plus fort.

2.2.2.1. Les espèces présentes dans une solution aqueuse d'acide iodique HIO_3

Considérons une solution aqueuse d'acide iodique HIO_3 de concentration analytique $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

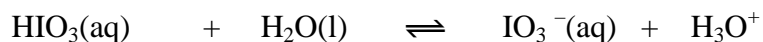
Par un raisonnement analogue à celui que nous avons suivi pour l'acide éthanóïque, nous allons calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution d'acide iodique.

- L'eau est toujours le siège de la réaction d'autoprotolyse :



- HIO_3 est aussi un acide faible ($K_a = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) mais de force supérieure à celle de H_3CCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$).

HIO_3 réagit avec l'eau jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre que l'on peut représenter par l'équation :



Au départ $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ $55,5 \text{ mol/L}$ - -

A l'équilibre $(1,0 \cdot 10^{-1} - x) \text{ mol/L}$ $(55,5 - x) \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$

$$\text{où } x = [\text{IO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'acide}}$$

A priori, comme pour les acides forts, on n'écrit pas

$$x = [\text{IO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

car les ions H_3O^+ proviennent à la fois de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau.

$$\text{D'où, } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = x + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{de l'eau}}$$

Les espèces présentes dans la solution d'acide iodique sont :



Calculons les concentrations de ces différentes espèces, en combinant les relations de conservation des espèces, d'électroneutralité et le produit ionique de l'eau.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces :

$$c_a = [\text{HIO}_3] + [\text{IO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2)$$

- Relation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{IO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

- De l'expression du produit ionique de l'eau (1), on peut déduire :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En remplaçant $[\text{OH}^-]$ dans l'équation (3), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{IO}_3^-] + \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3')$$

Dans la solution d'un acide pas trop faible, la concentration des ions OH^- venant de l'autoprotolyse de l'eau est très petite par rapport à la concentration des ions H_3O^+ et peut être négligée dans l'équation (3') :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{IO}_3^-] \quad (3'')$$

- L'équilibre d'ionisation de l'acide iodique est caractérisé par la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [IO_3^-]}{[HIO_3]} = 1,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/L})$$

(4)

En remplaçant $[IO_3^-]$ et $[HIO_3]$ par les relations (2) et (3''), on obtient :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1} - [H_3O^+]} = 1,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/L}) \quad (4')$$

et $[H_3O^+]^2 + 1,6 \cdot 10^{-1} \cdot [H_3O^+] - 1,6 \cdot 10^{-2} = 0$

Les racines de cette équation du second degré sont :

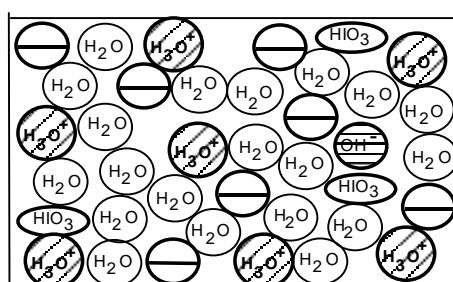
$[H_3O^+] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[H_3O^+] = -2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$; cette seconde racine négative doit être rejetée, car elle est dépourvue de sens physique.

Les concentrations des différentes espèces sont :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [IO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [HIO_3] &= 1,0 \cdot 10^{-1} - [IO_3^-] = (1,0 \cdot 10^{-1} - 7,0 \cdot 10^{-2}) \text{ mol/L} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [OH^-] &= \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[H_3O^+]} = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,0 \cdot 10^{-2}} \right) \text{ mol/L} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

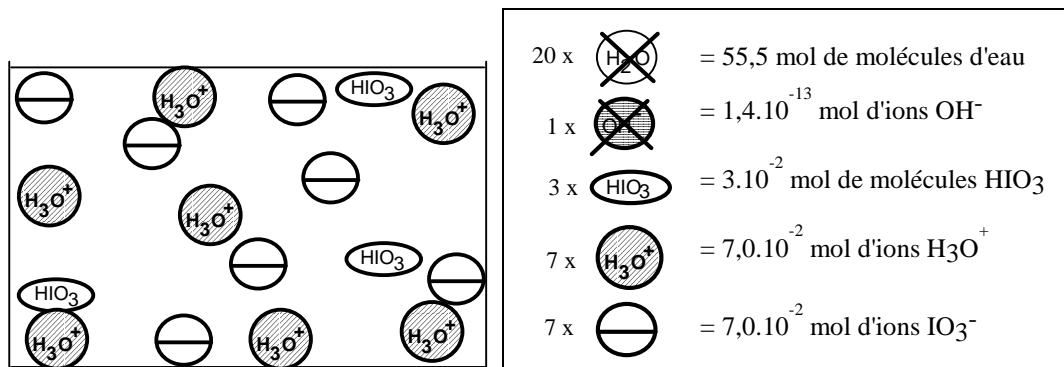
2.2.2.2. Classement des différentes espèces par ordre d'importance des concentrations

Le dessin ci-dessous représente les espèces présentes dans un litre de solution de HIO_3 , $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et leurs proportions :

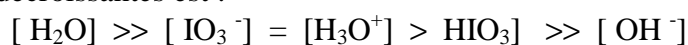


20 x		= 55,5 mol de molécules d'eau
1 x		= $1,4 \cdot 10^{-13}$ mol d'ions OH^-
3 x		= $3 \cdot 10^{-2}$ mol de molécules HIO_3
7 x		= $7,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+
7 x		= $7,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions IO_3^-

Si on ne représente pas les molécules d'eau, les espèces les plus abondantes dans un litre de solution sont :



Le classement des différentes espèces par ordre de concentrations décroissantes est :



2.2.2.3. pH de la solution de HIO_3 , $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,0 \cdot 10^{-2} = 1,2$$

Ce résultat est logique : puisque l'acide iodique est un acide faible, son pH doit être supérieur à celui d'une solution d'acide fort de même concentration ($\text{pH} = 1,0$).

D'autre part, l'acide iodique étant un acide plus fort que l'acide acétique, la concentration des ions H_3O^+ dans la solution d'acide iodique est supérieure à celle des ions H_3O^+ dans la solution d'acide acétique de même concentration c_a et par conséquent, le pH de la solution d'acide iodique est inférieur au pH de la solution d'acide acétique.

Approximations :

a) $[\text{OH}^-] = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ est bien négligeable par rapport à la concentration des ions H_3O^+ qui vaut $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
L'approximation faite dans l'équation (3'') est justifiée.

b) Si, comme nous l'avons fait pour l'acide éthanoïque, on considère que l'acide iodique est faiblement ionisé, on écrira

$$[\text{HIO}_3] = 1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{IO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.}$$

On fait ainsi l'hypothèse que la fraction d'acide ionisé est très petite.

En introduisant cette approximation dans l'équation (4'), on obtient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/L})$$

$$\text{D'où, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

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

Dans ce cas, on constate que

- $[H_3O^+] = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ si on fait l'hypothèse que l'acide est très faiblement ionisé ($[HIO_3] = 1,0 \cdot 10^{-1} - [IO_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) et $[H_3O^+] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ si on ne fait pas cette approximation. Les deux solutions sont clairement différentes, ce qui amène à rejeter l'approximation
- Le calcul approché du pH de la solution d'acide iodique de concentration analytique $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ fournit la valeur 0,9. Il serait donc inférieur à celui d'une solution d'acide fort de même concentration ($pH = 1,0$). Par conséquent, ce résultat est aberrant.

Pourquoi l'approximation faite dans ce cas n'est-elle pas valable ?

Calculons le coefficient de dissociation α de l'acide iodique dans une solution de concentration $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$:

$$\alpha = \frac{7,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 0,70$$

70% de l'acide iodique introduit dans cette solution a subi une ionisation.

Par conséquent, on ne peut négliger la concentration $[IO_3^-]$ devant la concentration initiale de l'acide c_{HIO_3} .

Conditions d'application des approximations

En pratique, lors du calcul du pH d'une solution d'acide faible, on admettra souvent qu'on peut négliger la fraction d'acide ionisé devant la concentration initiale de l'acide si, au maximum, 5 % de l'acide est ionisé,

ce qui correspond à $\frac{c_a}{K_a} \geq 400$.

Généralisation

Dans une solution aqueuse d'acide faible Ha , de concentration analytique $c_a \text{ mol/L}$,

a) les équilibres qui s'établissent sont :

- l'ionisation de l'acide $Ha + H_2O \rightleftharpoons a^- + H_3O^+$
- l'autoprotolyse de l'eau $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

b) la relation de conservation de la matière ou plus exactement des espèces
s'écrit : $c_{Ha} = [Ha] + [a^-]$;

la relation d'électroneutralité s'écrit : $[a^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;

l'équilibre d'ionisation de l'acide faible est caractérisé par la constante d'acidité K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [a^-]}{[Ha]}$$

c) les espèces présentes et leurs concentrations sont :

Espèces présentes	Ha	H_3O^+	a^-	OH^-
Concentrations à l'équilibre (en mol/L)	$c_a - x$	x	x	$\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{x}$

Le classement des différentes espèces par ordre de concentrations décroissantes peut-être :

$$[H_2O] \gg [Ha] > [a^-] = [H_3O^+] \gg [OH^-]$$

$$\text{ou } [H_2O] \gg [a^-] = [H_3O^+] > [Ha] \gg [OH^-]$$

Cette seconde situation correspond soit à des acides de constante d'acidité plus élevée, soit à des solutions plus diluées.

d) pH d'une solution d'acide faible

On obtient la valeur de $[H_3O^+]$, en résolvant l'équation du second degré que l'on déduit de l'expression de la constante d'acidité de l'acide faible :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]} = \frac{x^2}{c_a - x}$$

Comme $x = [a^-] = [H_3O^+]$, on a comme condition que :
la valeur de x que nous allons calculer soit positive et inférieure à c_a .

$$\text{D'où, } x^2 + K_a \cdot x - c_a \cdot K_a = 0$$

De la résolution de l'équation, on obtient deux solutions, dont l'une seulement est physiquement acceptable.

Si la condition d'approximation ($x \ll c_a$) est vérifiée, on obtient les relations simplifiées suivantes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_a \cdot c_a)^{1/2}$$

ou $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log c_a$ puisque $\text{p}K_a = -\log K_a$

Remarque :

Pour des ions à caractère acide tels que NH_4^+ , RNH_3^+ ..., que nous représenterons par bH^+ , le traitement est identique, à condition de remplacer H_a par bH^+ et a^- par b^- .

Dans ce cas, les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité s'écriront :

- $c_{\text{bH}^+} = [\text{b}^-] + [\text{bH}^+]$
- $[\text{X}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{bH}^+]$

où X^- est l'anion qui contrebalance la charge du cation bH^+ .

On l'appelle souvent contre-ion.

Par exemple, l'ion Cl^- dans $\text{H}_3\text{CNH}_3^+\text{Cl}^-$ ou dans NH_4^+Cl^- .

Exercices

8. Les espèces présentes dans une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène HF ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) sont :

- a) H_3O^+ , F^- , H_2O , OH^- , HF ;
- b) H_3O^+ , F^- , H_2O , OH^- ;
- c) H_3O^+ , F^- , H_2O , HF .

Quelle est la proposition correcte ?

9. Soit une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) de concentration analytique $c_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Le classement des espèces présentes dans la solution par ordre décroissant des concentrations est :

- a) $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{HNO}_2] > [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] \gg [\text{OH}^-]$
- b) $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] > [\text{HNO}_2] \gg [\text{OH}^-]$
- c) $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{NO}_2^-] > [\text{HNO}_2] \gg [\text{OH}^-]$

Quelle est la proposition correcte ? Vérifiez en calculant les concentrations des différentes espèces.

10. Soient deux solutions d'acides : l'une de chlorure d'hydrogène HCl et l'autre d'hypochlorite d'hydrogène HClO ($pK_a = 7,6$).
A concentration analytique en acide égale, quelle est la solution dont le pH sera le plus petit ?
Etablissez dans ces deux cas les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité.
11. Le pH d'une solution aqueuse d'un acide HA de concentration analytique $c_a = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ vaut 1,8.
L'acide HA est-il un acide fort ou faible ? Justifiez votre réponse.
12. Soient deux acides faibles HA_1 et HA_2 , de concentrations analytiques identiques.
Si pK_{a1} est supérieur à pK_{a2} , le pH de la solution d'acide HA_1 sera t-il égal, supérieur ou inférieur au pH de la solution de l'acide HA_2 ?
Justifiez votre réponse.
13. Ecrivez la relation d'électroneutralité pour une solution aqueuse d'acide monochloroéthanoïque ClCH_2COOH .
14. Exprimez la relation de conservation des espèces pour une solution aqueuse de bromure d'hydrogène HBr de concentration analytique $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et pour une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène HF de même concentration.
15. Une solution aqueuse d'acide méthanoïque (ou acide formique) HCOOH ($pK_a = 3,8$) a un $\text{pH} = 2,5$.
a) Ecrivez l'équation d'ionisation de l'acide formique dans l'eau.
b) Répertoriez toutes les espèces présentes dans la solution.
c) Calculez les concentrations de toutes les espèces et classez-les par ordre de concentrations décroissantes.

Réponse 8

La proposition a est correcte.

HF est un acide faible. Les réactions qui se déroulent dans la solution sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- l'ionisation partielle de l'acide : $\text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

Les espèces présentes dans la solution sont donc :

H_2O , H_3O^+ , OH^- , HF , F^- .

Réponse 9

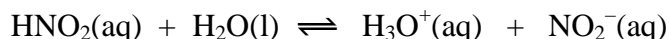
La proposition a est correcte.

Comme dans toutes les solutions aqueuses diluées, ce sont les molécules d'eau qui sont largement majoritaires : $[\text{H}_2\text{O}] \cong 55,5 \text{ mol/L}$.

HNO_2 est un acide faible.

Les réactions qui ont lieu dans la solution sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- l'ionisation partielle de l'acide :



Exprimons les différentes relations qui vont nous permettre de calculer les concentrations :

- le produit ionique de l'eau $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ (1)

- la relation de conservation des espèces $c_{\text{HNO}_2} = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$ (2)

- la relation d'électroneutralité $[\text{NO}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (3)

- la constante d'acidité de HNO_2

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (4)$$

La relation (3) peut être simplifiée : puisqu'on se trouve en milieu acide, la concentration des ions OH^- est très petite et nous la négligerons devant la concentration des ions NO_2^- :

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3')$$

De l'équation (2) on peut déduire :

$$[\text{HNO}_2] = c_{\text{HNO}_2} - [\text{NO}_2^-] = c_{\text{HNO}_2} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2')$$

En introduisant les relations (2') et (3') dans l'expression de K_a , on obtient :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-2} - [H_3O^+]} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré :

$$[H_3O^+]^2 + 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot [H_3O^+] - 6,3 \cdot 10^{-6} = 0$$

dont la seule solution positive acceptable est : $[H_3O^+] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

En remplaçant $[H_3O^+]$ dans les équations (2'), (3') et (1), on déduit :

$$[HNO_2] = c_{HNO_2} - [H_3O^+] = (1,0 \cdot 10^{-2} - 2,2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[NO_2^-] = [H_3O^+] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-3}} \right) \text{ mol/L} = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Le classement des espèces par ordre décroissant des concentrations est :

$$[H_2O] \gg [HNO_2] > [NO_2^-] = [H_3O^+] \gg [OH^-]$$

Réponse 10

Le pH de la solution de HCl est inférieur à celui de la solution de HClO.

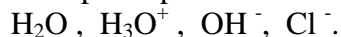
HCl est un acide fort, tandis que HClO est un acide faible. Donc, à même concentration analytique en acide, la concentration des ions H_3O^+ dans la solution est plus importante dans la solution d'acide fort, puisqu'il est plus fortement ionisé.

Puisque $pH = -\log [H_3O^+]$, le pH de la solution de HCl sera inférieur à celui de la solution de HClO.

Les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité sont :

- dans le cas de HCl (acide fort) :

les espèces présentes dans la solution de HCl sont :



La relation de conservation des espèces s'écrit :

$$c_{HCl} = [Cl^-] = [H_3O^+] = c$$

- dans le cas de HClO (acide faible) :

les espèces présentes dans la solution sont :



La relation de conservation des espèces s'écrit :

$$c_{HClO} = [ClO^-] + [HClO] = c \quad (2)$$

Quant à la relation d'électroneutralité : $[\text{ClO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
puisque l'on se trouve en milieu acide, on peut y négliger $[\text{OH}^-]$, ce qui donne :

$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

Réponse 11

HA est un acide faible

Si HA était un acide fort, on aurait : $c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$
et le pH de la solution vaudrait : $\text{pH} = -\log 2,0 \cdot 10^{-1} = 0,7$.

La valeur proposée ($\text{pH} = 1,8$) est supérieure à celle calculée pour un acide fort. La concentration des ions H_3O^+ est donc inférieure à $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

HA est donc un acide partiellement ionisé en solution aqueuse, c'est un acide faible.

Réponse 12

pH de la solution $\text{HA}_1 > \text{pH}$ de la solution HA_2

Rappel : $\text{pK}_a = -\log K_a$

Plus un acide est fort, plus la constante d'acidité K_a est grande et donc plus la valeur de pK_a est petite.

Puisque la valeur du pK_a de l'acide HA_1 est supérieure à celle de l'acide HA_2 , on peut dire que l'acide HA_1 est un acide plus faible donc moins ionisé en solution aqueuse que l'acide HA_2 .

A même concentration analytique, la concentration des ions H_3O^+ dans la solution de HA_1 est inférieure à la concentration des ions H_3O^+ dans la solution de HA_2 .

D'où, le pH de la solution d'acide HA_1 est supérieur au pH de la solution de l'acide HA_2 .

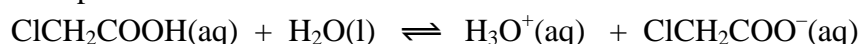
Réponse 13

L'acide monochloroéthanique ClCH_2COOH est un acide faible.

Les réactions qui se déroulent dans la solution sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- l'ionisation partielle de l'acide :



Les espèces présentes dans cette solution sont donc :



La relation d'électroneutralité exprime l'égalité des quantités de charges positives apportées par les ions positifs et des quantités de charges négatives apportées par les ions négatifs :

$$[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Réponse 14

HBr est un acide fort.

Les réactions qui se déroulent dans la solution sont l'autoprotolyse de l'eau et l'ionisation totale de l'acide HBr. Donc, les espèces présentes dans la solution sont :

- les molécules d'eau, largement majoritaires ;
- les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- les ions Br^- ;
- les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Exprimons les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité :

- relation de conservation des espèces : $c_{\text{HBr}} = [\text{Br}^-]$
- relation d'électroneutralité : $[\text{OH}^-] + [\text{Br}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Puisque la solution est acide, la concentration des ions OH^- est très petite et nous pouvons la négliger par rapport à la concentration des ions Br^- . On peut dès lors simplifier les relations précédentes :

- relation d'électroneutralité : $[\text{Br}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

- relation de conservation des espèces :

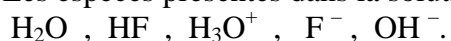
$$c_{\text{HBr}} = [\text{Br}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

HF est un acide faible

Les réactions qui se déroulent dans la solution sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- l'ionisation partielle de l'acide : $\text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

Les espèces présentes dans la solution sont :



Exprimons les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité.

- La relation de conservation des espèces est :

$$c_{\text{HF}} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

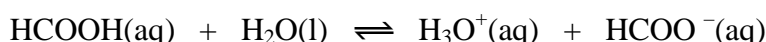
- La relation d'électroneutralité est : $[F^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$
 Cette seconde relation peut être simplifiée, puisque la solution est acide.
 En négligeant la concentration des ions OH^- , on obtient : $[F^-] = [H_3O^+]$

La relation de conservation des espèces pourra s'écrire :

$$c_{HF} = [H_3O^+] + [HF] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

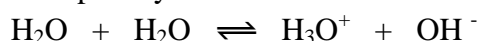
Réponse 15

- a) L'acide méthanoïque est un acide faible ; sa réaction avec l'eau est partielle :

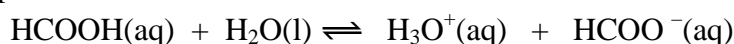


- b) Dans la solution d'acide méthanoïque, ont lieu :

- la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



- l'ionisation partielle de l'acide :



Par conséquent, les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des molécules de $HCOOH$;
- des ions H_3O^+ provenant de l'ionisation de l'acide et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions $HCOO^-$;
- des ions OH^- .

- c) Pour calculer les concentrations des différentes espèces, nous utiliserons les équations de conservation des espèces, d'électroneutralité, le produit ionique de l'eau et la constante d'acidité de l'acide :

$$\text{- produit ionique de l'eau : } K_W = [H_3O^+].[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \quad (1)$$

- relation de conservation des espèces :

$$c_{HCOOH} = [HCOO^-] + [HCOOH] \quad (2)$$

$$\text{- relation d'électroneutralité : } [HCOO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \quad (3)$$

$$\text{qui par simplification devient } [HCOO^-] = [H_3O^+] \quad (3')$$

- constante d'acidité de $HCOOH$:

$$K_a = \frac{[HCOO^-].[H_3O^+]}{[HCOOH]} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (4)$$

$$\text{- } pH = -\log [H_3O^+] = 2,5 \quad (5)$$

De l'équation (5), on déduit : $[H_3O^+] = 10^{-2,5} \text{ mol/L} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

De l'équation (1), on déduit : $[\text{OH}^-] = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-3}} \right) \text{mol/L} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{mol/L}$

De l'équation (3), on déduit : $[\text{HCOO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$

De l'équation (4), on déduit :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{(3,2 \cdot 10^{-3})^2}{1,6 \cdot 10^{-4}} \text{mol/L} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$$

Comme dans toute solution aqueuse, la concentration des molécules d'eau vaut :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 - ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]) \cong 55,5 \text{mol/L}$$

Classement des espèces par ordre décroissant des concentrations :

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{HCOOH}] > [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

Solutions aqueuses de bases

Pour l'étude des solutions aqueuses de bases, nous appliquerons la démarche suivante :

- écriture des équations des réactions qui ont lieu dans la solution ;
- écriture des relations utilisées pour calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution : produit ionique de l'eau, relation de conservation des espèces, relation d'électroneutralité, constante d'acidité ;
- calcul des concentrations de toutes les espèces présentes en solution et classement de celles-ci ;
- calcul du pH de la solution ;
- généralisation.

2.3.Solutions aqueuses de bases fortes

Considérons une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration analytique $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

2.3.1.Equations des réactions qui ont lieu dans la solution

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- La dissociation complète de l'hydroxyde de sodium :



D'où, les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des ions Na^+ ;
- des ions OH^- provenant de la dissociation de NaOH et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

2.3.2.Relations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces et d'établir un classement de celles-ci.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces : $c_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+]$ (2)

- Condition d'électroneutralité : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (3)

En milieu basique la concentration des ions H_3O^+ est inférieure à $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. On peut donc la négliger par rapport à la concentration des ions Na^+ .

D'où, la relation d'électroneutralité pourra s'écrire sous la forme approchée

$$[Na^+] = [OH^-] \quad (3')$$

2.3.3. Calcul des concentrations des différentes espèces et classement de celles-ci

- La relation (3') permet de compléter la relation (2) :

$$c_{NaOH} = [Na^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2')$$

- De la relation (1), on peut déduire : $[H_3O^+] = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-1}} \right) \text{ mol/L}$
 $= 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$

L'approximation faite dans la relation (3') se vérifie donc.

La contribution à la concentration des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau est égale à celle des ions H_3O^+ . Elle vaut donc aussi $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$.

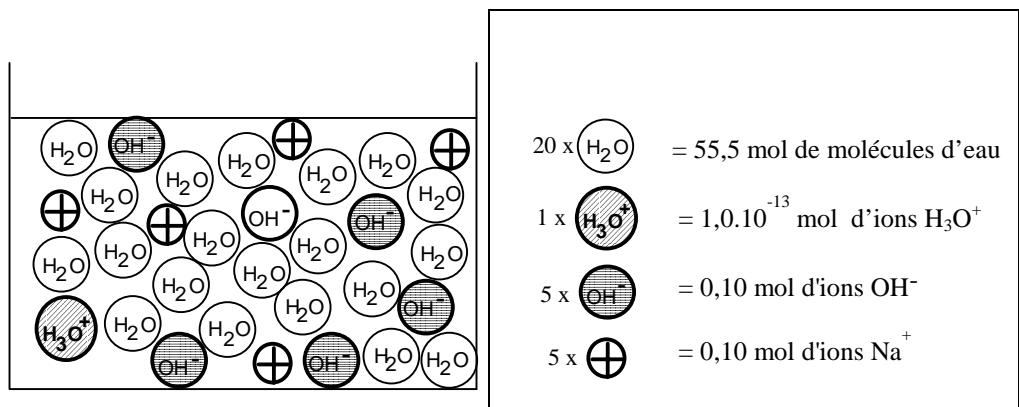
La concentration totale des ions OH^- est égale à la somme des concentrations des ions OH^- provenant de la dissociation de NaOH et de l'autoprotolyse de l'eau.

$$\begin{aligned} D'où, [OH^-]_{totale} &= 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} + 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \\ &= 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} = [Na^+] = c_{NaOH} \end{aligned}$$

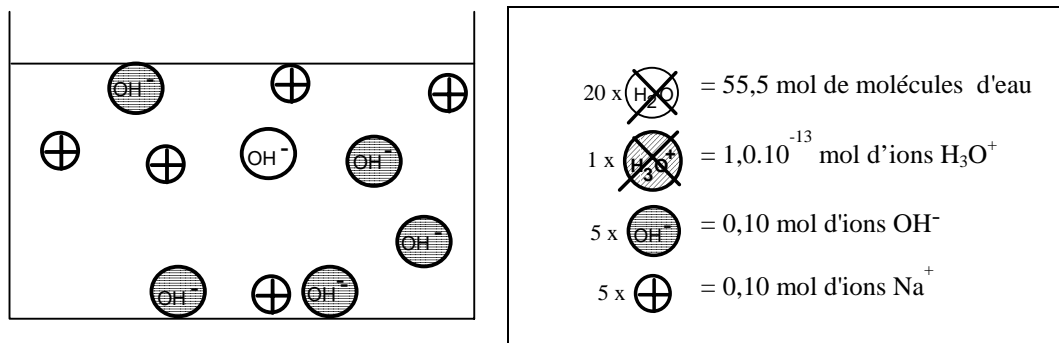
Ceci explique la relation (2') : dans une solution de base forte, pas trop diluée, la concentration des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable par rapport à celle des ions OH^- provenant de la dissociation de la base.

Par conséquent, $[OH^-]_{totale} = [OH^-]_{de NaOH} = [Na^+] = c_{NaOH}$.

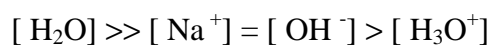
Le dessin ci-dessous représente les différentes espèces présentes dans un litre de solution aqueuse de NaOH, $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et leurs proportions.



Si on ne représente pas les molécules d'eau sur le dessin, les espèces les plus abondantes dans un litre de solution sont :



Le classement des différentes espèces par ordre décroissant des concentrations est :

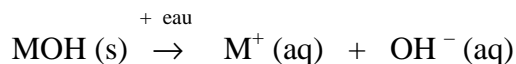


2.3.4. Calcul du pH de la solution

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 13,0.$$

Généralisation

La plupart des bases fortes courantes sont des bases hydroxylées. Leur dissociation dans l'eau est quantitative



Nous nous limiterons ici au cas des cations alcalins monovalents.

En fait, ce sont les ions OH^- qui sont responsables du caractère basique de ces solutions. Les cations alcalins ne réagissent pas avec l'eau.

- 1) $c_{\text{MOH}} = c_b = [\text{M}^+] = [\text{OH}^-]$ exprime la relation de conservation des espèces

Pour les solutions aqueuses de bases fortes de concentration comprise entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ et $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, on peut considérer que la concentration des ions OH^- qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable par rapport à celle des ions OH^- de la dissociation de la base forte.

- 2) $[\text{M}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ exprime l'électroneutralité de la solution

Comme la concentration des ions H_3O^+ est très faible dans une solution de base forte (inférieure à $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$), la relation d'électroneutralité s'écrit généralement :

$$[\text{M}^+] = [\text{OH}^-] = c_b$$

Les espèces présentes dans la solution d'une base forte hydroxylée et leurs concentrations sont :

Espèces présentes	M^+	OH^-	H_3O^+
Concentrations (mol/L)	c_b	c_b	$\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{c_b}$

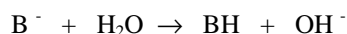
- 3) pH d'une solution de base forte

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{c_b}$$

D'où,

$$\boxed{\text{pH} = 14,0 + \log c_b}$$

Remarque : En chimie organique, on est amené à utiliser des bases fortes non hydroxylées comme l'amidure de sodium NaNH_2 , les alcoolates (RONa avec R = résidu hydrocarboné), les organométalliques (RMgX ou RLi). Dans ce cas, l'espèce basique est toujours anionique. Nous la représenterons par B^- . Comme le plus souvent le contre-ion (cation M^+) associé à la base B^- ne réagit pas avec l'eau, on peut représenter la réaction quantitative de la base forte B^- avec l'eau par l'équation :



1) $c_b = [\text{BH}] = [\text{OH}^-]$ exprime la relation de conservation des espèces.

Pour les solutions aqueuses de bases fortes de concentration comprise entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ et $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, on peut considérer que la concentration des ions OH^- qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable par rapport à celle des ions OH^- de la dissociation de la base forte.

2) $[\text{M}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ exprime l'électroneutralité de la solution

Comme la concentration des ions H_3O^+ est très faible dans une solution de base forte (inférieure à $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$), la relation d'électroneutralité s'écrit généralement :

$$[\text{M}^+] = [\text{OH}^-]$$

Les espèces présentes dans la solution et leurs concentrations sont :

Espèces présentes	BH	OH^-	H_3O^+
Concentrations (mol/L)	c_b	c_b	$\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{c_b}$

3) pH d'une solution de base forte

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{c_b}$$

D'où,

$$\boxed{\text{pH} = 14,0 + \log c_b}$$

1

Remarquons que la formule de calcul de pH d'une solution de base forte est la même, que la base soit anionique ou qu'elle soit une base hydroxylée de type MOH.

Exercices

16. Soit une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH, de concentration analytique $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- a) Ecrivez l'équation de dissociation de KOH dans l'eau.
- b) Répertoriez toutes les espèces présentes dans la solution.
- c) Ecrivez les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité relatives à cette solution.
- d) Calculez les concentrations de chaque espèce.
- e) Classez-les par ordre de concentrations décroissantes.

17. Soit une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- a) Quelles sont les espèces majoritaires, si on ne tient pas compte des molécules d'eau ?
- b) Exprimez la relation d'électroneutralité.
- c) Calculez les concentrations des différentes espèces.

En première approximation, on considère que, dans ces conditions, l'hydroxyde de calcium se dissocie totalement.

18. A 10,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le pH vaut 12,3, on ajoute de l'eau pure jusqu'à obtenir un volume de 50,0 mL. Que vaut le pH de la solution diluée ?

19. Le pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium vaut 11,7.

- a) Calculez les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
- b) Exprimez la relation d'électroneutralité.

Réponse 16

a) KOH est une base forte, totalement dissociée en solution aqueuse :



b) Dans cette solution ont lieu la dissociation complète de KOH et l'autoprotolyse de l'eau. Les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau, largement majoritaires ;
- des ions K^+ ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la dissociation de la base ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

c) L'équation de conservation des espèces s'écrit :

$$c_{\text{KOH}} = [\text{K}^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (2)$$

et la relation d'électroneutralité :

$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (3)$$

Comme on est en présence d'une solution de base forte, la concentration des ions H_3O^+ est très petite et peut être négligée par rapport à la concentration des ions K^+ .

Dès lors, on obtient la relation d'électroneutralité simplifiée :

$$[\text{K}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3')$$

d) Pour calculer les concentrations des différentes espèces, nous utiliserons les équations suivantes :

- le produit ionique de l'eau :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- les équations de conservation des espèces (2) et d'électroneutralité (3')

Les concentrations des différentes espèces sont :

$$[\text{K}^+] = [\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 2,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$$

e) Classement des espèces par ordre de concentrations décroissantes :

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Réponse 17

- a) Puisque, dans ces conditions, nous considérons que l'hydroxyde de calcium se dissocie totalement, on peut écrire l'équation :



Après les molécules d'eau, ce sont les ions OH^{-} suivis des ions Ca^{2+} qui sont les espèces en plus grandes concentrations.

- b) En plus des ions Ca^{2+} et OH^{-} , la solution contient aussi des ions H_3O^{+} provenant de l'autoprotolyse de l'eau. Les ions calcium apportent une quantité de charges positives deux fois plus grande que les ions H_3O^{+} ; on écrira donc la relation d'électroneutralité comme suit :

$$2.[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^{+}] = [\text{OH}^{-}]$$

- c) Calcul des concentrations des espèces de la solution :

- puisque la dissociation de l'hydroxyde de calcium dans l'eau est totale (quantitative), on peut écrire :

$$c_{\text{Ca(OH)}_2} = [\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{et } [\text{OH}^{-}] = 2 \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- la concentration des ions H_3O^{+} est déduite de la relation du produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

On constate encore une fois que, dans une solution de base forte dont la concentration est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, la concentration des ions H_3O^{+} est très petite et négligeable par rapport à la concentration des ions Ca^{2+} dans l'équation d'électroneutralité.

Réponse 18

KOH est une base forte.

Si on utilise la formule simplifiée de calcul de pH des solutions de bases fortes, on obtient :

$$\text{pH} = 14,0 + \log c_b \quad \text{et} \quad 12,3 = 14,0 + \log c_b$$

D'où, on calcule $c_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Après dilution d'un facteur 5, la concentration de la solution diluée vaudra $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Par conséquent, le pH de la solution sera égal à : $14,0 + \log 4,0 \cdot 10^{-3} = 11,6$

Réponse 19

L'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte.

Les réactions qui ont lieu dans la solution sont :

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- La dissociation complète (quantitative) de l'hydroxyde de sodium :



Ecrivons les équations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces :

- Le produit ionique de l'eau :
 $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ à 25°C (1)
- La relation de conservation des espèces : $c_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+]$ (2)
- La relation d'électroneutralité : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (3)
que l'on peut simplifier, en négligeant la concentration des ions H_3O^+
 $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]$ (3')
- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Puisque le pH de la solution de NaOH vaut 11,7, on déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \text{ et } [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-12}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Des relations (2) et (3'), on déduit :

$$c_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

En outre, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$

Remarque : on peut calculer la concentration analytique de la base en appliquant la formule simplifiée donnant le pH des solutions aqueuses de bases fortes :

$$\text{pH} = 14,0 + \log c_b$$

$$11,7 = 14,0 + \log c_b$$

d'où on calcule $c_b = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

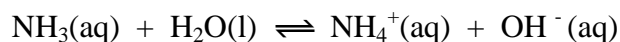
2.4. Solutions aqueuses de bases faibles

Soit une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration analytique $c_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

2.4.1. Equations des réactions qui ont lieu dans la solution.

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- La réaction partielle de l'ammoniac avec l'eau :



Les espèces présentes dans la solution sont donc :

- des molécules d'eau ;
- des molécules de NH_3 ;
- des ions ammonium NH_4^+ ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de l'ionisation de la base ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

2.4.2. Relations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces et d'établir un classement de celles-ci.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces : $c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ (2)

- Relation d'électroneutralité : $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (3)

- Constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 6,3 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L}) \quad (4)$$

2.4.3. Calcul des concentrations des différentes espèces et classement

- Comme on est en présence d'une solution à caractère basique, la concentration des ions H_3O^+ est très petite et inférieure à $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Dans l'équation (3), en négligeant celle-ci par rapport à la concentration des ions ammonium NH_4^+ , on obtient la relation :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (3')$$

- De l'équation (2), on peut déduire : $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+]$ (2')

- De la relation (1), on extrait : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$ (1')

- En introduisant les relations (1'), (2') et (3') dans l'expression de K_a (4), on obtient :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{(c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+]) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{(c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]) \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]^2} \end{aligned}$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré, dans laquelle on remplace c_{NH_3} et K_a par leurs valeurs respectives : $c_{\text{NH}_3} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$:

$$6,3 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{OH}^-]^2 + 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{OH}^-] - 1,0 \cdot 10^{-15} = 0$$

Les deux solutions de cette équation sont : $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
et $[\text{OH}^-] = -1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Seule la première solution $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ est évidemment acceptable.

- En remplaçant $[\text{OH}^-]$ par sa valeur dans les équations (3') et (2'), on obtient respectivement :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ et} \\ [\text{NH}_3] &= 1,0 \cdot 10^{-1} - 1,25 \cdot 10^{-3} = 0,0987 \text{ arrondi à } 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.} \end{aligned}$$

A ce stade, on peut aisément calculer le coefficient de réaction de l'ammoniac dans cette solution

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 0,0125 \text{ arrondi à } 1,2 \cdot 10^{-2}$$

Il n'y a donc que 1,2 % de la quantité de base introduite qui a réagi avec l'eau dans cette solution aqueuse d'ammoniac de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Dans ce cas, la concentration en ion ammonium NH_4^+ est très petite par rapport à la concentration analytique de base c_{NH_3} introduite dans la solution.

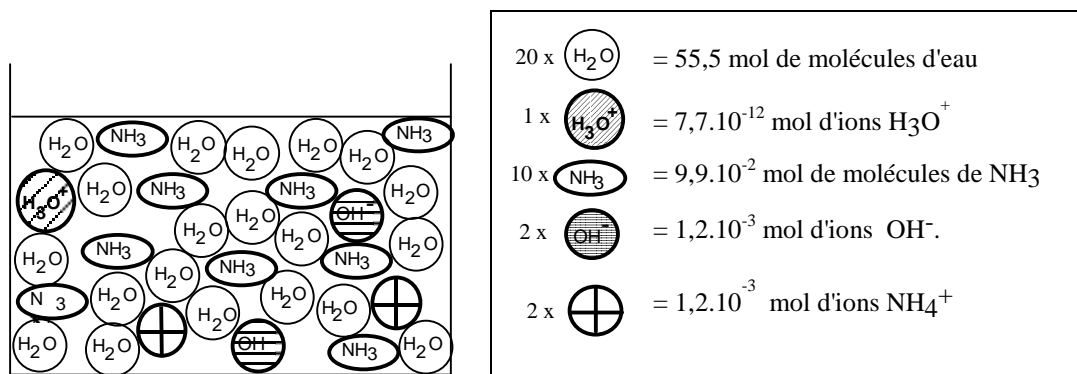
- De la relation (1), on extrait :

$$[H_3O^+] = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-3}} \right) \text{ mol/L} = 8,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

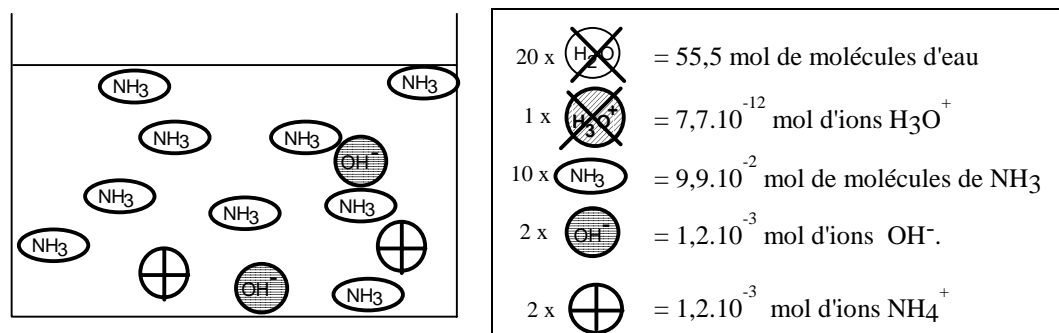
L'approximation faite dans l'équation (3') est justifiée :

$[H_3O^+] = 8,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ est négligeable par rapport à la concentration des ions ammonium NH_4^+ , qui vaut $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Le dessin suivant représente les différentes espèces présentes dans un litre de solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et leurs proportions :



Si on ne représente plus les molécules d'eau sur le dessin, les espèces les plus abondantes dans 1 litre de solution sont :



Classement des espèces par ordre de concentrations décroissantes :

$$[H_2O] \gg [NH_3] > [NH_4^+] = [OH^-] \gg [H_3O^+]$$

2.4.4. pH de la solution

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} = -\log \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-3}} \right) \text{ mol/L} = 11,1$$

Généralisation

Toutes les bases faibles sont des bases conjuguées à des acides faibles.

Nous distinguerons deux grands types de bases faibles :

- celles qui sont électriquement neutres, telles l'ammoniac NH_3 , les amines, que nous représenterons par b ;
- les bases anioniques, telles CN^- , HCOO^- , F^- , que nous représenterons par b^- .

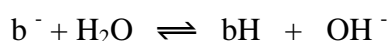
a. Cas des bases anioniques

Ce sont ces bases que l'on rencontrera le plus fréquemment. Dans les cas que vous aurez à traiter, ces bases anioniques proviennent le plus souvent de la mise en solution dans l'eau d'un sel M^+b^- .

Par exemple : H_3CCOONa , KF , ...

Dans les cas simples, le contre-ion M^+ (Na^+ , K^+ ...) ne réagit pas avec l'eau.

En solution aqueuse, ces bases faibles réagissent partiellement avec l'eau



Dans ce cas :

1) $c_b = [b\text{H}] + [b^-] = [\text{M}^+]$ exprime la conservation des espèces

2) $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [b^-]$ exprime l'électroneutralité de la solution

La concentration des ions H_3O^+ étant petite dans les solutions à caractère basique (inférieure à $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L), on pourra généralement négliger celle-ci par rapport à la concentration des ions M^+ .

La relation d'électroneutralité s'écrit donc : $[\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [b^-] = c_b$

D'où, on pourra déduire $[b^-] = c_b - [\text{OH}^-]$

En remplaçant $[b^-]$ dans la relation de conservation des espèces, on pourra calculer la concentration en base qui a réagi avec l'eau $[b\text{H}]$:

$$[b\text{H}] = c_b - [b^-] = c_b - (c_b - [\text{OH}^-]) = [\text{OH}^-]$$

3) Les espèces présentes dans la solution et leurs concentrations sont :

Espèces présentes	b^-	$b\text{H}$	OH^-	H_3O^+
Concentrations (mol/L)	$c_b - [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]$	$\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$

4) pH d'une solution de base faible :

$$K_a = \frac{[b^-] \cdot [H_3O^+]}{[bH]} = \frac{[b^-] \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[bH] \cdot [OH^-]}$$

$$= \frac{(c_b - [OH^-]) \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]^2}$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré :

$K_a \cdot [OH^-]^2 + 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot [OH^-] - 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot c_b = 0$ dont on pourra calculer les racines. Une des deux solutions est négative ou supérieure à c_b et doit donc être rejetée. L'autre solution permettra de calculer $[H_3O^+]$ et le pH.

Approximation

Généralement, pour les solutions de bases faibles dont la concentration est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L et $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L, on pourra simplifier l'expression de K_a .

En effet, la quantité de base b^- qui réagit avec l'eau, donc $[bH]$, est petite par rapport à la concentration analytique de base c_b .

Puisque $[bH] = [OH^-]$, la concentration des ions OH^- à l'équilibre est négligeable par rapport à la concentration analytique c_b . On peut dès lors simplifier l'équation de K_a :

$$K_a = \frac{c_b \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]^2}$$

Après transformation, on obtient : $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{c_b}{K_a} \right)^{1/2}$

$$\text{et } [H_3O^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{K_a}{c_b} \right)^{1/2}$$

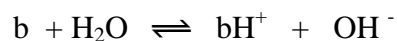
D'où, le pH d'une solution de base faible pourra souvent être calculé à l'aide de la formule simplifiée :

$$pH = 7,0 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c_b$$

b. Cas des bases faibles neutres b

Dans cette catégorie, c'est surtout l'ammoniac NH_3 que nous rencontrerons et quelques amines RNH_2 .

En solution aqueuse, ces bases faibles réagissent partiellement avec l'eau



Dans ce cas :

1) $c_b = [\text{bH}^+] + [\text{b}]$ exprime la conservation des espèces

2) $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{bH}^+] = [\text{OH}^-]$ exprime l'électroneutralité de la solution

L'approximation faite dans le cas des bases faibles anioniques b^- reste valable ici. Dans une solution basique, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est négligeable et la relation d'électroneutralité peut s'écrire : $[\text{bH}^+] = [\text{OH}^-]$.

De la relation de conservation des espèces, on déduit : $[\text{b}] = c_b - [\text{OH}^-]$

3) Tableau des principales espèces en solution et leurs concentrations

Espèces présentes	b	bH ⁺	OH ⁻	H ₃ O ⁺
Concentrations (mol/L)	$c_b - [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-]$	$\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$

4) Formule de pH de la solution de base faible b

$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[\text{b}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{bH}^+]} = \frac{[\text{b}] \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{bH}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \\
 &= \frac{(c_b - [\text{OH}^-]) \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}
 \end{aligned}$$

$$K_a \cdot [\text{OH}^-]^2 + 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{OH}^-] - 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot c_b = 0$$

L'équation obtenue est identique à celle établie dans le cas bases faibles anioniques b^- . Par conséquent, le calcul de pH et la formule simplifiée de calcul de pH seront identiques:

$$\text{pH} = 7,0 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_b$$

Exercices

20. La méthylamine est une base faible.

Dans une solution aqueuse de méthylamine H_3CNH_2 , les espèces présentes sont :

- a) H_3CNH_3^+ , OH^- , H_2O , H_3O^+ ;
- b) H_3CNH_2 , H_3CNH_3^+ , OH^- , H_2O , H_3O^+ ;
- c) H_3CNH_2 , OH^- , H_2O .

Quelle est la proposition correcte ? Justifiez votre choix.

21. Soient deux solutions aqueuses de bases de même concentration analytique, l'une d'ammoniac NH_3 et l'autre d'hydroxyde de sodium NaOH .

Les valeurs de pH mesurées expérimentalement sont 12,0 et 10,6.

Attribuez à chaque solution son pH et justifiez.

22. Une solution aqueuse d'éthylamine de concentration analytique $c_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un pH de 11,7.

- a) L'éthylamine est-elle une base forte ou faible ? Expliquez.
- b) Exprimez les relations de conservation des espèces.
- c) Exprimez la relation d'électroneutralité.
- d) Calculez les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution et classez-les par ordre de concentrations décroissantes.
- e) Calculez le $\text{p}K_a$ du couple $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+ / \text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2$.

Réponse 20

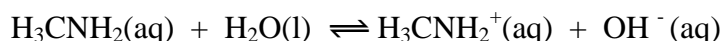
La proposition b est correcte.

La méthylamine est une base faible.

Dans la solution de cette base faible, ont lieu :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- la réaction partielle de la base avec l'eau :



D'où, les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des molécules de méthylamine H_3CNH_2 ;
- des ions H_3CNH_2^+ ;
- des ions OH^- provenant de l'ionisation de la base et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

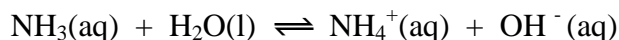
Réponse 21

$$\text{pH}_{\text{NaOH}} = 12,0 \quad \text{et} \quad \text{pH}_{\text{NH}_3} = 10,6$$

- NaOH est une base forte. Dans l'eau, elle se dissocie totalement en ions selon l'équation :



- NH_3 est une base faible. Elle réagit partiellement avec l'eau :



A même concentration analytique de base, la concentration des ions OH^- dans la solution de NaOH est supérieure à celle de la solution de NH_3 . Le pH de la solution de NaOH est supérieur à celui de la solution de NH_3 .

Réponse 22

a) Si l'éthylamine était une base forte, on pourrait calculer le pH en appliquant la formule simplifiée : $\text{pH} = 14,0 + \log c_b$

$$\text{D'où, } \text{pH} = 14,0 + \log 5,0 \cdot 10^{-2} = 12,7$$

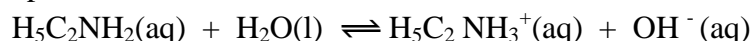
Cette valeur ne correspond pas à la valeur proposée (pH = 11,7). Celle-ci étant inférieure, on peut dire que la concentration des ions OH^- est inférieure à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

La réaction de l'éthylamine avec l'eau n'est que partielle : c'est une base faible.

b) Les réactions qui ont lieu dans la solution d'éthylamine sont :



- l'ionisation partielle de la base :



Dès lors, la solution contient les espèces suivantes :

- des molécules d'eau ;
- des molécules d'éthylamine $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2$ non ionisées ;
- des ions éthylammonium $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+$;
- des ions OH^- ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

La relation de conservation des espèces s'écrit :

$$c_{\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2} = [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2] + [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+] \quad (2)$$

c) Les ions présents dans la solution sont : $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+$, OH^- et H_3O^+ .
D'où, on exprime la relation d'électroneutralité par l'équation :

$$[\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

d) En combinant les relations de conservation des espèces (2), d'électroneutralité (3), le produit ionique de l'eau et la formule du pH, on peut calculer toutes les concentrations des espèces présentes dans la solution.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Calculs :

- $\text{pH} = 11,7 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$

- Du produit ionique de l'eau (1), on déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-12}} \right) \text{ mol/L} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- De la relation d'électroneutralité (3) , on déduit :

$$[\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-12} \\ = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- De la relation de conservation des espèces (2), on déduit :

$$[\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2] = c_{\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2} - [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+] = 5,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-3} \\ = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Classement des espèces par ordre de concentrations décroissantes :

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2] > [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

e) pK_a d'un couple acide-base = $-\log K_a$

Exprimons l'équation de la constante d'acidité K_a du couple $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+ / \text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2$ et remplaçons les différentes concentrations par les valeurs calculées au point d :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+]} = \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-12} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}}{5,0 \cdot 10^{-3}} \right) \text{ mol/L} \\ = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{et } \text{pK}_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-11} = 10,74.$$

2.5. Solutions aqueuses de sels

Dans la théorie de Brönsted, les sels ne constituent pas des cas particuliers. En effet, lors de leur dissolution dans l'eau, les sels solubles se dissocient totalement et il suffit d'envisager le caractère acide-base des ions libérés. Nous avons déjà considéré le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl au point 1. Nous envisagerons encore deux autres solutions aqueuses de sels : une solution d'éthanoate de sodium H_3CCOONa et une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

2.5.1. Solution aqueuse d'éthanoate de sodium H_3CCOONa

Soit une solution aqueuse d'éthanoate (acétate) de sodium H_3CCOONa de concentration analytique $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

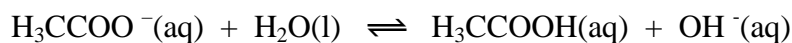
2.5.1.1. Equations des réactions qui ont lieu dans la solution.

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- La dissociation totale du sel dans l'eau :



Les ions Na^+ provenant de la dissociation du sel ne se comportent ni comme acide, ni comme base vis-à-vis de l'eau. Par contre, les ions éthanolate H_3CCOO^- réagissent partiellement avec l'eau selon la réaction :



Cette réaction est responsable de l'excès d'ions OH^- par rapport aux ions H_3O^+ , ce qui confère un caractère basique à la solution de H_3CCOONa .

D'où, les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des ions Na^+ ;
- des ions H_3CCOO^- ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la réaction des ions H_3CCOO^- avec l'eau ;
- des molécules de H_3CCOOH non ionisées ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

2.5.1.2. Relations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces et d'établir un classement de celles-ci.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces :

$$c_{\text{H}_3\text{CCOONa}} = [\text{Na}^+] = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] + [\text{H}_3\text{CCOOH}] \quad (2)$$

- Relation d'électroneutralité :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{CCOO}^-] \quad (3)$$

- Constante d'acidité du couple $\text{H}_3\text{CCOOH} / \text{H}_3\text{CCOO}^-$:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{CCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol/L}) \quad (4)$$

2.5.1.3. Calcul des concentrations des différentes espèces et classement.

Notons c la concentration analytique du sel H_3CCOONa .

- En combinant les équations (2) et (3), on obtient

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = c + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{CCOO}^-] \quad (3')$$

- De l'équation (3'), on déduit :

$$[\text{H}_3\text{CCOO}^-] = c + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (5)$$

- En introduisant la relation (5) dans l'équation (2), on déduit :

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = c - [\text{H}_3\text{CCOO}^-] = c - (c + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2')$$

- En utilisant la relation (1) et en remplaçant, $[\text{H}_3\text{CCOO}^-]$ et

$[\text{H}_3\text{CCOOH}]$ par les relations (5) et (2'), l'équation de K_a (4) devient :

$$K_a = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{CCOOH}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot (c - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{OH}^-] \cdot ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])} \quad (4')$$

La solution aqueuse d'éthanoate de sodium est une solution à caractère basique, à cause de la réaction partielle des ions H_3CCOO^- avec les molécules d'eau. On peut, comme pour les solutions de bases faibles suffisamment concentrées, considérer que la concentration des ions H_3O^+ est négligeable par rapport à celle des ions OH^- . En faisant cette simplification et en remplaçant K_a et c par leurs valeurs respectives dans la relation (4'), on obtient :

$$K_a = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot (1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad (4'')$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré :

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{OH}^-]^2 + 1,0 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{OH}^-] - 1,0 \cdot 10^{-15} = 0$$

dont la seule solution acceptable est : $[\text{OH}^-] = 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$; l'autre solution correspond à une valeur négative de la concentration, ce qui est impossible.

Le calcul des concentrations des autres espèces se fait aisément, par remplacement dans les équations (1), (2') et (5).

$$\begin{aligned} \text{- De l'équation (1), on déduit : } [\text{H}_3\text{O}^+] &= \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,5 \cdot 10^{-6}} \right) \text{ mol/L} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

L'approximation faite dans l'équation (4''), à savoir que la concentration des ions H_3O^+ est négligeable par rapport à celle des ions OH^- , se justifie.

- De l'équation (2'), on déduit :

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = (7,5 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-9}) \text{ mol/L} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- De l'équation (5), on déduit :

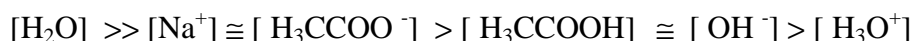
$$[\text{H}_3\text{CCOO}^-] = (1,0 \cdot 10^{-1} - 7,5 \cdot 10^{-6} + 1,3 \cdot 10^{-9}) \text{ mol/L} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

L'ion éthanoate est donc une base très faible : à l'équilibre, $[\text{H}_3\text{CCOO}^-]$ équivaut pratiquement à la concentration analytique c des ions H_3CCOO^- .
Le calcul du coefficient de réaction le confirme :

$$\alpha = \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

Il n'y a donc que 0,0075 % de la quantité d'ions éthanoate introduits qui ont réagi avec l'eau.

Classement des espèces :



2.5.1.4. pH de la solution

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,3 \cdot 10^{-9} = 8,9$$

Généralisation

Le cas des sels dont l'anion se comporte comme une base faible dans l'eau, se traite donc de la même manière que celui des bases faibles en solution aqueuse que nous avons envisagé au paragraphe 2.4.

2.5.2. Solution aqueuse de chlorure d'ammonium

Soit une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration analytique $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

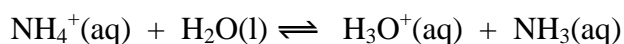
2.5.2.1. Equations des réactions qui ont lieu dans la solution

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- La dissociation totale du sel dans l'eau :



Les ions Cl^- provenant de la dissociation du sel ne se comportent ni comme acide, ni comme base vis-à-vis de l'eau. Par contre, les ions ammonium NH_4^+ réagissent partiellement avec l'eau selon la réaction :



Cette réaction est responsable de l'excès d'ions H_3O^+ par rapport aux ions OH^- , ce qui confère un caractère acide à la solution de NH_4Cl .

D'où, les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des ions Cl^- ;
- des ions NH_4^+ ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la réaction des ions ammonium NH_4^+ avec l'eau ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des molécules d'ammoniac NH_3 .

2.5.2.2. Relations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces et d'établir un classement.

- Produit ionique de l'eau :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

- Relation de conservation des espèces :

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (2)$$

- Relation d'électroneutralité :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

- Constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 6,0 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L}) \quad (4)$$

2.5.2.3. Calcul des concentrations des différentes espèces et classement.

Notons c la concentration analytique du sel NH_4Cl .

- En combinant les équations (2) et (3), on obtient :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = c + [\text{OH}^-] \quad (3')$$

- De l'équation (3'), on obtient :

$$[\text{NH}_4^+] = c + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

- En introduisant la relation (5) dans l'équation (2), on obtient :

$$[\text{NH}_3] = c - [\text{NH}_4^+] = c - (c + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (2')$$

- En utilisant la relation (1) et en remplaçant $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ par les relations (5) et (2'), l'équation de K_a (4) devient :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{(c - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}$$

La solution aqueuse de chlorure d'ammonium est une solution à caractère acide, suite à la réaction partielle des ions ammonium NH_4^+ avec les molécules d'eau. On peut, comme pour les solutions d'acides faibles suffisamment concentrées, considérer que la concentration des ions OH^- est négligeable par rapport à celle des ions H_3O^+ . En faisant cette simplification et en remplaçant K_a et c par leurs valeurs respectives dans la relation (4'), on obtient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$

Par transformation, on obtient l'équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 6,0 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 6,0 \cdot 10^{-11} = 0$$

dont la seule solution acceptable est $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$; l'autre solution étant négative.

Le calcul des concentrations des autres espèces se fait aisément, par remplacement dans les équations (1), (2') et (5).

$$\begin{aligned} \text{- De l'équation (1), on déduit : } [\text{OH}^-] &= \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-6}} \right) \text{ mol/L} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

L'approximation faite dans l'équation (4'), à savoir que la concentration des ions OH^- est négligeable par rapport à celle des ions H_3O^+ , se justifie.

$$\begin{aligned} \text{- De l'équation (2'), on déduit : } [\text{NH}_3] &= (7,7 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-9}) \text{ mol/L} \\ &= 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

- De l'équation (5), on déduit :

$$[\text{NH}_4^+] = (1,0 \cdot 10^{-1} - 7,7 \cdot 10^{-6} + 1,3 \cdot 10^{-9}) \text{ mol/L} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

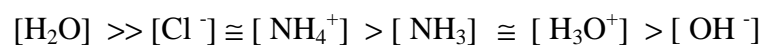
L'ion ammonium est donc un acide très faible : à l'équilibre, la concentration des ions ammonium $[\text{NH}_4^+]$ est pratiquement égale à la concentration initiale c des ions ammonium

Le calcul du pourcentage de réaction le confirme :

$$\alpha = \frac{7,7 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 7,7 \cdot 10^{-5}$$

Il n'y a que 0,0077 % de la quantité d'ions ammonium introduits qui ont réagi avec l'eau.

Classement des espèces



2.5.2.4. pH de la solution

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,7 \cdot 10^{-6} = 5,1$$

Généralisation

Le cas des sels dont le cation se comporte comme un acide de Brønsted dans l'eau, se traite donc de la même manière que celui des acides faibles en solution aqueuse que nous avons envisagé au paragraphe 2.3.

Exercices

23. Lors de leur dissolution dans l'eau, quels sont, parmi les sels suivants, ceux qui ne modifient pas le pH de l'eau?
Justifiez vos réponses en écrivant les équations des réactions avec l'eau.



24. Parmi les solutions aqueuses suivantes, toutes de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, quelles sont celles qui ont un caractère acide ?
Justifiez chaque réponse, en vous aidant des équations d'interaction avec l'eau.



25. Des engrais pour plantes d'appartement contiennent, entre autres, du nitrate d'ammonium.
a) Ecrivez la formule du nitrate d'ammonium.
b) Ecrivez l'équation de dissociation du nitrate d'ammonium solide dans l'eau.
c) Répertoriez toutes les espèces présentes dans une solution aqueuse de nitrate d'ammonium.
d) Classez ces espèces par ordre de concentrations décroissantes.
e) Dans quel sens l'utilisation d'un tel engrais modifie-t-elle l'acidité du sol ?

26. Dans la plupart des solutions aqueuses d'acides, de bases ou de sels de concentrations comprises entre $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, les molécules d'eau sont généralement les espèces majoritaires.
Justifiez cette observation.
Que vaut la concentration des molécules d'eau dans ces solutions ?

27. Classez les solutions aqueuses des solutés suivants par ordre de pH croissant, sans faire de calculs.
Toutes ces solutions ont la même concentration analytique en soluté, $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.



Rem : nous considérons dans ce cas que l'ion Mg^{2+} ne réagit pas avec l'eau et que, en solution diluée, l'hydroxyde de calcium est totalement dissocié.

28. Pour chaque couple de solutions aqueuses (de mêmes concentrations analytiques), quelle est celle dont concentration en ions H_3O^+ est la plus élevée ?

- a) H_3CCOOH et NH_4I ;
- b) H_3CNH_3Cl et $NaCl$;
- c) KOH et $NaClO$.

29. Une solution aqueuse de benzoate de sodium, C_6H_5COONa , de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ a un pH égal à 8,6.

Le pK_a du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ est égal à 4,2.

- a) Répertoriez toutes les espèces présentes dans la solution aqueuse de benzoate de sodium.
- b) Justifiez le caractère basique de cette solution.
- c) Exprimez les relations de conservation des espèces et d'électroneutralité, pour cette solution.
- d) Calculez les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
- e) Calculez le pourcentage de réaction des ions benzoate.

30. Dans une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium $NaClO$, de concentration analytique $c = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, on peut admettre que la concentration des ions H_3O^+ est nettement inférieure à celle des ions OH^- . Justifiez et vérifiez cette affirmation par calcul.

$pK_a(HClO / ClO^-) = 7,5$

31. Le pH d'une solution aqueuse d'amine $R-NH_2$, de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, vaut 11,0.

- a) Parmi les solutés suivants, quel (s) est (sont) celui (ceux) qui, dissous dans l'eau, permettrai(en)t de réaliser une solution de même pH que celle de l'amine ?
- b) Calculez la concentration du soluté dans cette solution.

$HCOOH$ - $NaCN$ - KBr - $HCOONa$ - $(CH_3)_2NH_2Br$

Réponse 23

Le pH de l'eau n'est pas modifié par la dissolution de KNO_3 .

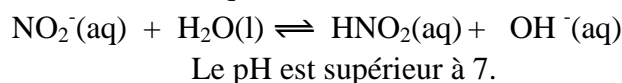
Les solutés sont tous des sels solubles dans l'eau. Après avoir écrit les équations de dissociation de ces sels dans l'eau, il suffit de déterminer le caractère acide-base des ions libérés. C'est lui qui détermine le caractère de la solution.

L'eau pure est un milieu neutre, son pH est égal à 7.

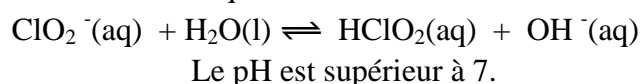
Seuls les sels qui, par dissolution, libèrent des ions qui ne se comportent ni comme acide, ni comme base, ne modifient par le pH de l'eau.

$\text{KNO}_3(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ L'ion K^+ et l'ion NO_3^- ne réagissent pas avec l'eau (NO_3^- est la base conjuguée à l'acide fort HNO_3).
Le pH reste égal à 7.

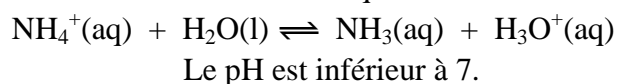
$\text{KNO}_2(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$ L'ion K^+ ne réagit pas avec l'eau.
L'ion nitrite NO_2^- est une base faible ; il réagit partiellement avec l'eau selon l'équation :



$\text{NaClO}_2(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ L'ion Na^+ ne réagit pas avec l'eau.
L'ion ClO_2^- est une base faible ; il réagit partiellement avec l'eau selon l'équation :



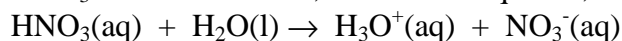
$\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ L'ion I^- , base conjuguée de l'acide fort HI , ne réagit pas avec l'eau.
L'ion ammonium NH_4^+ est un acide faible, il réagit partiellement avec l'eau selon l'équation :



Réponse 24

Les solutions aqueuses de HNO_3 et de NH_4Br ont un caractère acide.

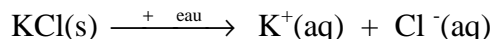
- HNO_3 est un acide fort ; en solution aqueuse, il est totalement ionisé :



La solution a un caractère acide.

- NH_3 est une base faible ; elle s'ionise partiellement dans l'eau selon l'équation : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
La solution a un caractère basique.

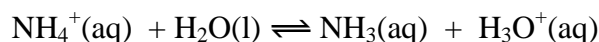
- KCl est un sel soluble, il se dissocie totalement par dissolution dans l'eau :



Les ions K^+ et Cl^- ne possèdent aucun caractère acide ou basique.. Le pH de l'eau n'est pas modifié.

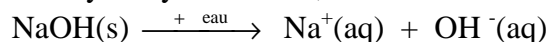
- NH_4Br est un sel soluble, il se dissocie totalement par dissolution dans l'eau : $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$

Les ions Br^- ne possèdent aucun caractère acide ou basique.
Les ions ammonium NH_4^+ sont des acides faibles ; ils réagissent partiellement avec l'eau selon l'équation :



La solution a un caractère acide.

- NaOH est un hydroxyde soluble ; dans l'eau il se dissocie totalement :

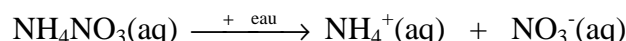


La solution a un caractère basique.

Réponse 25

a) NH_4NO_3

b) NH_4NO_3 est un sel soluble dans l'eau ; par dissolution, il se dissocie totalement selon l'équation :



L'ion nitrate NO_3^- ne réagit pas avec l'eau (c'est la base conjuguée de l'acide fort HNO_3).

L'ion ammonium est un acide faible ; il réagit partiellement avec l'eau selon l'équation : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ (1)

c) Les espèces présentes dans la solution sont :

- des molécules d'eau ;
- des ions $\text{NO}_3^-(\text{aq})$;
- des ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$;
- des molécules $\text{NH}_3(\text{aq})$;
- des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la réaction des ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ avec l'eau ;
- des ions $\text{OH}^-(\text{aq})$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

d) Classement : $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{NO}_3^-] > [\text{NH}_4^+] > [\text{NH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

- e) La terre enrichie en nitrate d'ammonium aura un caractère acide. En effet, la dissolution de ce sel dans l'eau libère des ions NH_4^+ à caractère acide, comme le montre l'équation (1).

Réponse 26

Dans les solutions aqueuses ($10^{-6} \text{ mol/L} < c \leq 10^{-1} \text{ mol/L}$), ce sont les molécules d'eau qui sont largement majoritaires par rapport aux autres espèces.

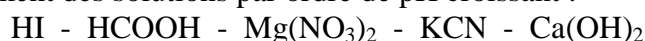
Dans l'eau pure, la concentration en eau vaut 55,5 mol/L.

Si on y ajoute un acide fort, de concentration maximale $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, la réaction de l'acide avec l'eau provoquera une diminution de concentration en eau de 0,1 mol/L.

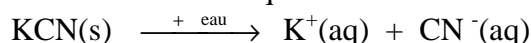
En présence d'acides ou de bases faibles, la diminution de concentration en eau sera encore plus faible, puisque la réaction avec l'eau est partielle.

Réponse 27

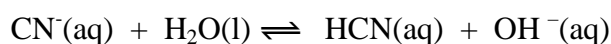
Classement des solutions par ordre de pH croissant :



- HI est un acide fort ; il est totalement ionisé dans l'eau. D'où, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_a$
- HCOOH est un acide faible ; il est partiellement ionisé dans l'eau. D'où, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est inférieure à c_a et le pH de cette solution est supérieur à celui de la solution d'iodure d'hydrogène HI, de même concentration.
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ est un sel soluble ; par dissolution dans l'eau, il se dissocie totalement en ions $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ qui ne réagissent pas avec l'eau. Cette solution est donc neutre.
- KCN est un sel soluble ; par dissolution dans l'eau, il se dissocie totalement selon l'équation :

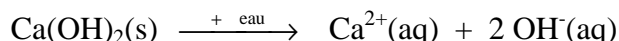


L'ion K^+ ne réagit pas avec l'eau. L'ion CN^- est une base faible; il réagit partiellement avec l'eau :



La solution a donc un caractère basique, le pH est supérieur à 7.

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un hydroxyde totalement dissocié dans l'eau :



Comme la dissociation de l'hydroxyde de calcium est totale, la concentration en ions OH^- est égale à $2c_b$. Par conséquent, la concentration $[\text{OH}^-]$ est plus grande dans la solution d'hydroxyde de calcium que dans la solution de KCN, et le pH de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est supérieur à celui de la solution de KCN de même concentration.

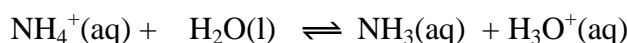
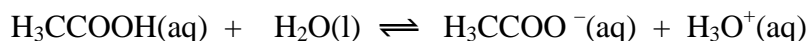
Réponse 28

Dans les différents couples de solutions aqueuses, celles dont la concentration en ions H_3O^+ est la plus grande sont :

- a) H_3CCOOH b) $\text{H}_3\text{CNH}_3^+\text{Cl}^-$ c) NaClO

- a) H_3CCOOH et NH_4^+ sont des acides faibles.

L'ion I^- ne réagit pas avec l'eau.



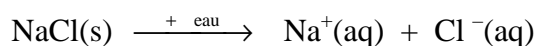
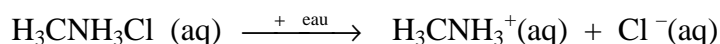
Par conséquent, à même concentration analytique, c'est l'acide le plus fortement ionisé dans l'eau, donc celui qui est caractérisé par la valeur de la constante d'acidité K_a la plus grande (ou $\text{p}K_a$ le plus petit), qui libérera la plus grande quantité d'ions H_3O^+ en solution.

$$K_a(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (\text{p}K_a = 4,75)$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \quad (\text{p}K_a = 9,25)$$

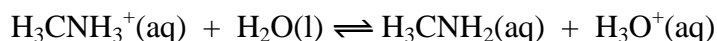
C'est donc la solution d'acide éthanóïque qui est la plus concentrée en ions H_3O^+ .

- b) $\text{H}_3\text{CNH}_3\text{Cl}$ et NaCl sont deux sels solubles dans l'eau. Ils sont donc totalement dissociés en ions selon les équations :



- Dans la solution de chlorure de sodium, les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ne réagissent pas avec l'eau. Par conséquent, les ions H_3O^+ présents dans cette solution proviennent uniquement de l'autoprotolyse de l'eau. Donc, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

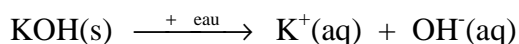
- Dans la solution de $\text{H}_3\text{CNH}_3^+\text{Cl}^-$, les ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ne réagissent pas avec l'eau ; par contre les ions $\text{H}_3\text{CNH}_3^+(\text{aq})$ réagissent avec l'eau selon l'équation :



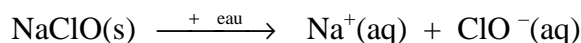
C'est donc une solution d'acide faible et par conséquent, la concentration en ions H_3O^+ est plus grande que dans la solution de NaCl .

- c) KOH et NaClO sont deux substances à caractère basique.

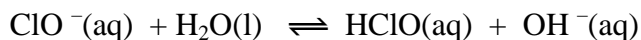
- KOH est un hydroxyde soluble dans l'eau et donc totalement dissocié :



- NaClO est un sel soluble dans l'eau et également totalement dissocié :



Dans cette solution, les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ ne réagissent pas avec l'eau tandis que les ions $\text{ClO}^-(\text{aq})$ réagissent partiellement avec l'eau et sont responsables du caractère basique de la solution :



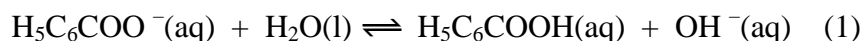
L'ion hypochlorite ClO^- étant une base faible, par réaction avec l'eau, il libère moins d'ions OH^- que l'hydroxyde de potassium. Par conséquent, la concentration en ions OH^- est plus petite dans la solution de NaClO que dans la solution de KOH et l'inverse est vrai pour la concentration des ions H_3O^+ .

Réponse 29

a) Par dissolution dans l'eau, le benzoate de sodium se dissocie totalement :



Les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ ne réagissent pas avec l'eau, tandis que les ions $\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-(\text{aq})$ réagissent partiellement avec l'eau selon l'équation :



Les espèces présentes dans la solution de benzoate de sodium sont :

- des molécules d'eau, largement majoritaires ;
- des ions Na^+ ;
- des ions benzoate $\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-$;
- des molécules d'acide benzoïque $\text{H}_5\text{C}_6\text{COOH}$;
- des ions OH^- provenant de la réaction partielle des ions benzoate avec l'eau et de l'autoprotolyse de l'eau ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

b) L'ion benzoate $\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-$ se comporte dans l'eau comme une base faible, comme le montre l'équation (1).

c) - La relation de conservation des espèces s'exprime par l'équation :

$$c_{\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-} = [\text{H}_5\text{C}_6\text{COOH}] + [\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-]$$

- La relation d'électroneutralité s'exprime par l'équation :

$$[\text{H}_5\text{C}_6\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$$

d) - $[\text{Na}^+] = c_{\text{H}_5\text{C}_6\text{COONa}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

- De la valeur du pH de la solution, on peut déduire la concentration en ions H_3O^+ : $\text{pH} = 8,6$ d'où, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,6} \text{ mol/L} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

- La relation du produit ionique de l'eau permet de calculer $[OH^-]$:

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] = 1,0.10^{-14}(\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{et } [OH^-] = \left(\frac{1,0.10^{-14}}{2,5.10^{-9}} \right) \text{mol/L} = 4,0.10^{-6} \text{ mol/L}$$

- De la relation d'électroneutralité, on peut déduire les concentrations des autres espèces :

$$\begin{aligned} [H_5C_6COO^-] &= [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] \\ &= (2,5.10^{-9} + 1,0.10^{-1} - 4,0.10^{-6}) \text{ mol/L} \\ &= 9,9996.10^{-2} \text{ mol/L, résultat intermédiaire qui,} \\ &\quad \text{compte tenu des chiffres significatifs, s'arrondit} \\ &\quad \text{à } 1,0.10^{-1} \text{ mol/L,} \end{aligned} \quad (2)$$

- De la relation de la constante d'acidité K_a du couple $H_5C_6COOH / H_5C_6COO^-$, on déduit la concentration en acide benzoïque :

$$K_a = 10^{-4,2} \text{ mol/L} = 6,3.10^{-5} \text{ mol/L} = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_5C_6COO^-]}{[H_5C_6COOH]}$$

D'où,

$$\begin{aligned} [H_5C_6COOH] &= \frac{[H_3O^+] \cdot [H_5C_6COO^-]}{6,3.10^{-5}} = \left(\frac{2,5.10^{-9} \cdot 1,0.10^{-1}}{6,3.10^{-5}} \right) \text{ mol/L} \\ &= 4,0.10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

- Les molécules d'eau sont toujours largement majoritaires et la concentration des molécules d'eau vaut environ 55,5 mol/L.

- e) Le pourcentage de réaction des ions benzoate avec l'eau vaut :

$$\% = \frac{[H_5C_6COOH]}{c_{H_5C_6COO^-}} \times 100 = \frac{4,0.10^{-6}}{1,0.10^{-1}} \times 100 = 4,0.10^{-3} \%$$

Ce pourcentage de réaction est tellement faible qu'on peut considérer, sans faire d'approximations trop grossières, que :

$[H_5C_6COO^-] = 1,0.10^{-1} \text{ mol/L}$, ce que l'on pouvait déjà déduire de l'équation (2).

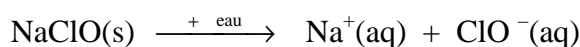
Cela revient à considérer que dans cette solution, la fraction d'ions benzoate qui réagissent avec l'eau est négligeable.

Réponse 30

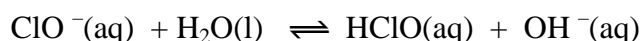
Une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium est une solution basique.

Les réactions qui ont lieu dans cette solution sont :

- l'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- la dissociation de l'hypochlorite de sodium, sel soluble dans l'eau :



Les ions Na^+ ne réagissent pas avec l'eau, tandis que les ions hypochlorite réagissent partiellement avec l'eau selon l'équation :



Les ions H_3O^+ présents dans la solution proviennent uniquement de l'autoprotolyse de l'eau, tandis que les ions OH^- proviennent de l'autoprotolyse de l'eau (en même quantité que les ions H_3O^+) et de la réaction partielle de la base faible ClO^- avec l'eau.

Calculs

Pour calculer les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- , on peut utiliser le système des quatre équations suivantes :

- le produit ionique de l'eau : $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,0.10^{-14}(\text{mol/L})^2$ (1)

- la relation de conservation des espèces :

$$c_{\text{ClO}^-} = [\text{ClO}^-] + [\text{HClO}] = 2,0.10^{-1} \text{ mol/L} \quad (2)$$

- la relation d'électroneutralité :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}^-] \quad (3)$$

- l'équation de la constante d'acidité du couple $\text{HClO} / \text{ClO}^-$:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = 3,2.10^{-8} \text{ mol/L} \quad (4)$$

Comme la solution est basique, on peut faire l'hypothèse que la concentration en ions H_3O^+ est petite et négligeable devant la concentration en ions OH^- et donc aussi devant celle en ions Na^+ qui vaut $2,0.10^{-1} \text{ mol/L}$. D'où, l'équation (3) se simplifie

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}^-] = 2,0.10^{-1} \text{ mol/L} \quad (3')$$

En comparant les équations (2) et (3'), on déduit :

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-]$$

En tenant compte de cette relation, de celle du produit ionique de l'eau et de l'équation (2), on transforme l'équation de la constante d'acidité (4) :

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-].1,0.10^{-14}}{[\text{OH}^-].[\text{OH}^-]} = \frac{(2,0.10^{-1} - [\text{OH}^-]).1,0.10^{-14}}{[\text{OH}^-]^2} = 3,2.10^{-8} \text{ mol/L}$$

On obtient l'équation du second degré :

$$3,2.10^{-8} \cdot [\text{OH}^-]^2 + 1,0.10^{-14} \cdot [\text{OH}^-] - 2,0.10^{-15} = 0$$

dont la seule solution acceptable est : $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, l'autre étant négative.

La concentration en ions H_3O^+ se déduit de l'équation du produit ionique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{2,5 \cdot 10^{-4} (\text{mol/L})} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

La concentration des ions H_3O^+ est donc nettement inférieure à celle des ions OH^- dans cette solution aqueuse d'hypochlorite de sodium, $c = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Remarque : On aurait également pu calculer, plus rapidement, les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- en utilisant la formule simplifiée de calcul de pH des solutions de bases faibles :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log c_b) :$$

$$\text{pH} = 7,0 + 3,75 - 0,35 = 10,4$$

$$\text{D'où, } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,4} \text{ mol/L} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L et}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Réponse 31

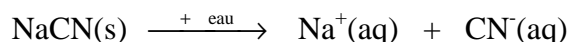
Une solution aqueuse de cyanure de sodium NaCN de concentration $c = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un pH de 11, comme la solution aqueuse d'amine R-NH_2 de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

a) La solution d'amine R-NH_2 a un caractère basique, puisque le pH vaut 11,0.

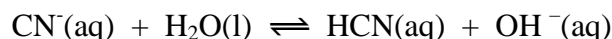
Par conséquent, seules les substances qui, par dissolution dans l'eau, rendent le milieu basique permettent de préparer une solution de $\text{pH} = 11$.

- HCOOH est un acide faible : la solution a un $\text{pH} < 7$.

- NaCN , sel soluble, se dissocie totalement dans l'eau selon l'équation :

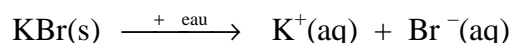


L'ion $\text{Na}^+(\text{aq})$ ne réagit pas avec l'eau tandis que l'ion cyanure $\text{CN}^-(\text{aq})$ se comporte comme une base faible dans l'eau :



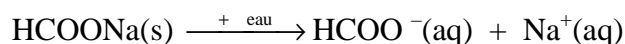
Cette solution a donc un caractère basique ; le pH est supérieur à 7.

- KBr , sel soluble, se dissocie totalement dans l'eau selon l'équation :

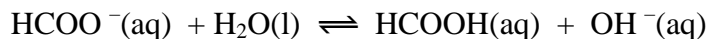


Les ions $\text{K}^+(\text{aq})$ et $\text{Br}^-(\text{aq})$ ne réagissent pas avec l'eau ; la solution de bromure de potassium est donc neutre.

- HCOONa est un sel soluble ; il se dissocie totalement dans l'eau :

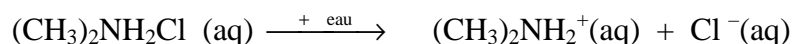


L'ion $\text{Na}^+(\text{aq})$ ne réagit pas avec l'eau ; l'ion $\text{HCOO}^-(\text{aq})$ est une base faible, qui réagit partiellement avec l'eau selon l'équation :

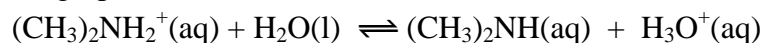


Cette solution a aussi un caractère basique ; le pH est supérieur à 7.

- $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ se dissocie totalement dans l'eau :



L'ion $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ne réagit pas avec l'eau. L'ion $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+(\text{aq})$ est un acide faible, il réagit partiellement avec l'eau :



La solution est acide, le pH est inférieur à 7.

Conclusion : seules les dissolutions dans l'eau de NaCN et de HCOONa permettent de réaliser des solutions de pH supérieur à 7.

- b) Calcul de la concentration de ces deux solutés pour obtenir des solutions de pH = 11,0.

Nous utiliserons la formule simplifiée de calcul de pH des solutions de

bases faibles : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c_b)$

- dans le cas de la solution de NaCN ($\text{pK}_a = 9,2$) :

$$11,0 = 7,0 + \frac{1}{2}(9,2 + \log c_b)$$

$$\text{d'où, } c_b = c_{\text{NaCN}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- dans le cas de la solution de HCOONa ($\text{pK}_a = 3,75$)

$$11,0 = 7 + \frac{1}{2}(3,75 + \log c_b)$$

$$\text{d'où, } c_b = c_{\text{HCOONa}} = 1,82 \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

Une solution de concentration aussi élevée (18000 mol/L) est irréalisable.

Remarquons que les formules simplifiées ne sont utilisables que pour les solutions diluées, ce qui n'est certes pas le cas ici.

Conclusion : seule la dissolution dans l'eau du cyanure de sodium à la concentration $c = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ permet d'obtenir une solution de même pH que celle de l'amine.

Annexe : Les solutions aqueuses d'espèces ampholytes.

Cas d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium
NaHCO₃.

Pour terminer, nous allons envisager le comportement, dans l'eau, d'un sel qui, par dissociation, libère des ions dont l'un est une espèce ampholyte.

Soit une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration analytique $c = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

Equations des réactions qui ont lieu dans la solution.

- L'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- La dissociation du sel : $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{+\text{eau}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
- L'ion HCO_3^- est un ampholyte. Par conséquent, deux équilibres acide-base sont possibles dans l'eau :
$$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad (\text{I})$$
$$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \quad (\text{II})$$

Dans le cas (I), HCO_3^- joue le rôle de base, tandis que dans le cas (II), il se comporte comme un acide.

Espèces présentes dans la solution

- Des molécules d'eau, largement majoritaires ;
- des ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la réaction des ions HCO_3^- avec l'eau ;
- des ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau et de la réaction des ions HCO_3^- avec l'eau ;
- des ions Na^+ ;
- des ions carbonate CO_3^{2-} et des molécules de dioxyde de carbone (gaz carbonique) dissous $\text{CO}_2(\text{aq})$.

Relations qui permettent de calculer les concentrations des différentes espèces et d'établir leur classement.

- Le produit ionique de l'eau :
$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$
- La relation de conservation des espèces :
$$c = [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

- La relation d'électroneutralité :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2. [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

- Les constantes d'équilibre relatives aux deux équilibres d'ionisation des ions HCO_3^- dans l'eau (I) et (II) sont :

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{K_{a1}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-7}} \text{ mol/L} \quad (4)$$

où K_{a1} est la constante d'acidité du couple $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (4')$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2} \text{ constante d'acidité du couple } \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} \\ = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \quad (5)$$

Calculs des concentrations

- Des relations (1), (2) et (3), on déduit :

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - 2. [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \quad (3') \\ = c + [\text{H}_3\text{O}^+] - 2. [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \\ = 1,0 \cdot 10^{-1} + [\text{H}_3\text{O}^+] - 2. [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$$

- De la relation (2), on déduit :

$$[\text{HCO}_3^-] = c - [\text{CO}_2(\text{aq})] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2') \\ = 1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{CO}_2(\text{aq})] - [\text{CO}_3^{2-}]$$

Si on égale les relations (2') et (3'), on obtient :

$$1,0 \cdot 10^{-1} + [\text{H}_3\text{O}^+] - 2. [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} - [\text{CO}_2(\text{aq})] - [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{et par transformation : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

- Des équations (4') et (5) des constantes d'acidités K_{a1} et K_{a2} , on déduit :

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{4,2 \cdot 10^{-7}} \text{ et } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On introduit ces relations dans l'équation (6) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}} = \frac{4,8.10^{-11}.[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{OH}^-]$$

L'équation du produit ionique de l'eau nous permet encore d'exprimer la $[\text{OH}^-]$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et ensuite, par transformation, on obtient l'équation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}}\right) = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot (4,8.10^{-11}.[\text{HCO}_3^-] + 1,0.10^{-14}) \quad (6')$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{4,8.10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-] + 1,0.10^{-14}}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}}} \quad (7)$$

Pour les solutions diluées ($c \cong 10^{-1}$ mol/L) que nous envisageons, nous faisons les hypothèses suivantes :

a) le rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}}$ est largement supérieur à 1,

$$\text{d'où, } \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}}\right) \cong \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}} ;$$

b) de la même manière, $4,8.10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-] > 1,0.10^{-14}$

d'où, dans l'équation 6' :

$$(4,8.10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-] + 1,0.10^{-14}) \cong 4,8.10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

Dès lors, l'équation (7) peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{4,8.10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2.10^{-7}}} = 4,2.10^{-7} \cdot 4,8.10^{-11} \text{ (mol/L)}^2 \quad (7')$$

$$\text{et } [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5.10^{-9} \text{ mol/L}$$

- Les concentrations des autres espèces de la solution se déduisent aisément, par remplacement de la concentration des ions H_3O^+ dans les équations (7), (4') et (5) :

$$\text{De l'équation (7), on obtient : } [\text{HCO}_3^-] = 4,6.10^{-2} \text{ mol/L}$$

De l'équation (4'), on obtient :

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{4,2 \cdot 10^{-7}} = \left(\frac{4,5 \cdot 10^{-9} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}}{4,2 \cdot 10^{-7}} \right) \text{ mol/L} \\ = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

De l'équation (5), on obtient :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left(\frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}}{4,5 \cdot 10^{-9}} \right) \text{ mol/L} \\ = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Remarque : à ce stade, on peut vérifier les hypothèses faites en a) et b) :

$$\text{a) } \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4,2 \cdot 10^{-7}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-2}}{4,2 \cdot 10^{-7}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ est largement supérieur à 1.}$$

$$\text{b) } 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-] = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2} = 2,2 \cdot 10^{-12}, \text{ valeur} \\ \text{qui est effectivement supérieure à } 1,0 \cdot 10^{-14}$$

- La concentration des ions OH^- peut être calculée à partir de l'équation du produit ionique de l'eau :

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- La concentration des ions Na^+ est égale à la concentration analytique du sel dissous c :

$$[\text{Na}^+] = c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Classement des espèces par ordre d'importance des concentrations

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{Na}^+] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2(\text{aq})] > [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$$

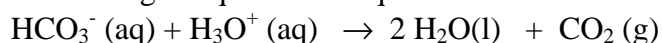
pH de la solution de NaHCO_3 , $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$, le pH de la solution vaut :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,3$$

Nous observons qu'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium a un caractère basique. Dès lors, on comprend pourquoi cette substance est souvent utilisée comme antiacide, par exemple dans les cas d'aigreur à

l'estomac. L'hydrogénocarbonate neutralise partiellement l'acide H_3O^+ présent dans le suc gastrique selon l'équation :



Remarquons que pour calculer le pH de cette solution, nous n'avons pas tenu compte de la concentration analytique du soluté (équation 7'). Dans le calcul, seules les constantes d'acidité des deux couples acide / base auxquels appartient l'ion ampholyte HCO_3^- sont prises en compte.

Généralisation

Pour les solutions diluées ($c \cong 10^{-1} \text{ mol/L}$) d'espèces ampholytes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{K}_{\text{a}1} \cdot \text{K}_{\text{a}2})^{1/2}$$

D'où,

$$\text{pH} = - \frac{1}{2} (\log \text{K}_{\text{a}1} + \log \text{K}_{\text{a}2}) = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2})$$

$\text{K}_{\text{a}1}$ et $\text{K}_{\text{a}2}$ sont les constantes d'acidité des deux couples acide / base auxquels appartient l'espèce ampholyte.

5.3. Prédiction du sens d'une réaction acide-base

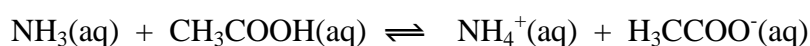
5.3.1. Approche qualitative

Toutes les réactions acide-base ne sont pas quantitatives. Comment prévoir leur degré d'avancement ?

Par exemple

- a) la réaction entre une solution aqueuse d'ammoniac, NH_3 , et une solution aqueuse d'acide éthanóïque (acide acétique), H_3CCOOH , est immédiate et quantitative ;
- b) la réaction entre une solution aqueuse de chlorure d'ammonium, NH_4Cl , et une solution aqueuse d'acétate de sodium, H_3CCOONa , est quasi inexistante.

Ce sont cependant les 2 mêmes couples acide-base qui sont mis en jeu :

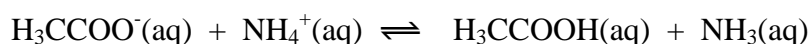


Dans le premier cas, c'est la réaction gauche-droite, entre la base ammoniac et l'acide acétique, qui a lieu.

Dans le deuxième cas, la base acétate est en présence de l'acide ammonium.
Les deux sels introduits dans la solution sont solubles et totalement dissociés :

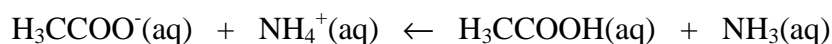


Les ions Na^+ et Cl^- ne réagissent pas avec l'eau. La seule réaction acide-base qui peut avoir lieu serait :



Les deux couples mis en jeu, dans les deux réactions, sont :
 $\text{H}_3\text{CCOOH} / \text{H}_3\text{CCOO}^-$ ($\text{pK}_a = 4,75$) et $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ($\text{pK}_a = 9,2$)

Comme H_3CCOOH est un acide plus fort que NH_4^+ , c'est-à-dire un meilleur donneur de H^+ , c'est lui qui impose le sens de la réaction. C'est donc la réaction droite gauche qui est prépondérante :



On pourrait faire le même raisonnement en comparant les deux bases en concurrence : NH_3 est une base plus forte (meilleur accepteur de H^+) que H_3CCOO^- , c'est donc elle qui impose le sens de la réaction.

Dans les deux cas, on en déduit que la réaction possible impliquant ces deux couples est la première.

On peut utiliser un schéma pour visualiser et prévoir le sens d'une réaction acide-base. Sur un axe de pK_a , orienté comme sur le dessin ci-dessous, on ordonne les couples relatifs aux acides et aux bases présents dans la solution, dans l'ordre croissant des pK_a , donc par ordre de force décroissante des acides ou de force croissante des bases conjuguées à ces acides.

On souligne les espèces introduites dans la solution.

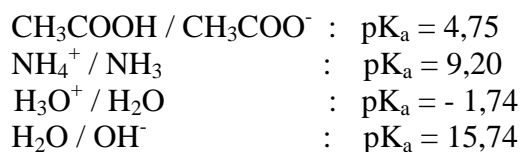
La réaction la plus favorable sera celle entre l'acide le plus fort (dont la valeur de pK_a est la plus petite) et la base la plus forte (dont la valeur de pK_a est la plus grande).

Comme toutes les réactions se déroulent en solution aqueuse, on devra toujours noter les couples de l'eau : H_3O^+ / H_2O ($pK_a = -1,74$) et H_2O / OH^- ($pK_a = 15,74$). Ces couples constitueront toujours les "bornes" de l'échelle des pK_a , entre lesquelles on inscrira les autres couples acide-base présents dans la solution. En effet, les acides plus forts que H_3O^+ et les bases plus fortes que OH^- réagissent complètement avec l'eau, donc n'existent pas en solution aqueuse. En solution aqueuse, l'ion H_3O^+ est l'acide le plus fort et l'ion OH^- la base la plus forte.

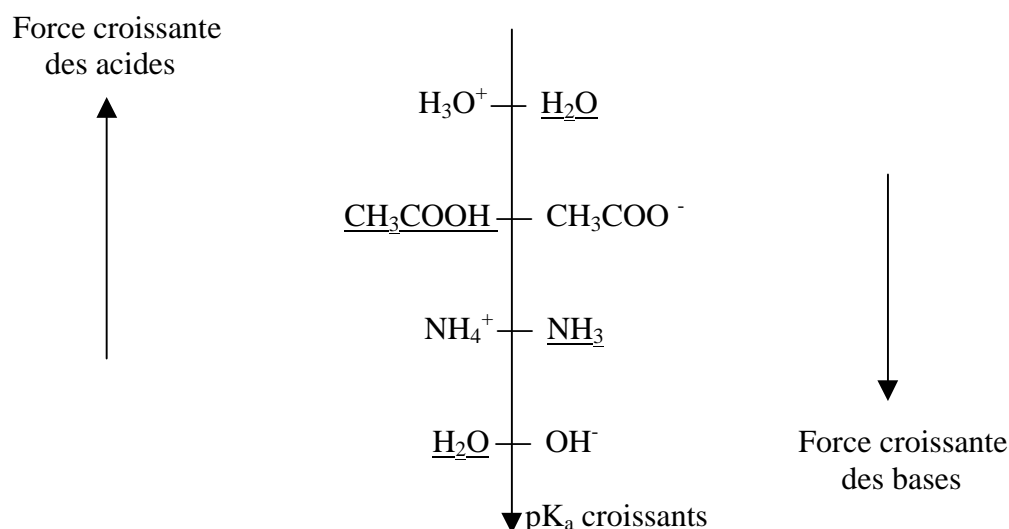
De plus, l'eau étant un électrolyte très faible, ce sont toujours les molécules d'eau qui seront les formes prépondérantes en solution.

Appliquons cette démarche à l'exemple envisagé ci-dessus :

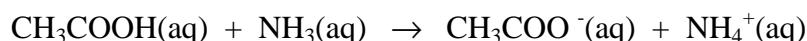
a) Nous devons d'abord identifier les couples acide-base impliqués :



b) Ensuite, nous plaçons ces différents couples sur un axe dans l'ordre croissant des pK_a et nous soulignons les espèces introduites dans la solution :



Parmi toutes les espèces présentes en quantités importantes dans la solution, c'est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, qui est la plus probable. Donc, c'est la réaction :



5.3.2. Calcul de la constante d'équilibre K_R d'une réaction acide-base et détermination du sens de la réaction

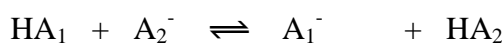
Le sens d'une réaction acide base est imposé par la force relative des couples acide-base présents dans la solution.

L'utilisation des valeurs des constantes d'acidité K_a de ces couples permet de le prouver quantitativement.

Soient 2 couples acide-base : HA_1/A_1^- et HA_2/A_2^- , chacun caractérisé par sa constante d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$$

Envisageons une réaction d'échange de proton entre ces 2 couples acide-base, par exemple :

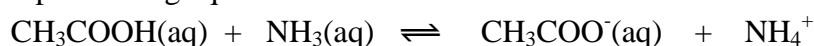


La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime par

$$K_R = \frac{[\text{A}_1^-][\text{HA}_2]}{[\text{HA}_1][\text{A}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \cdot \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_2^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$\text{ou} \quad \text{p}K_R = \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}$$

- Pour l'exemple envisagé qualitativement ci-dessus



la constante d'équilibre de la réaction vaut

$$K_R = \frac{K_a(\text{H}_3\text{CCOOH})}{K_a(\text{NH}_4^+)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 2,9 \cdot 10^4$$

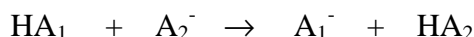
On peut donc effectivement considérer que la réaction directe est quantitative.

Remarquons que la constante d'équilibre de la réaction inverse vaudrait $\frac{1}{2,9 \cdot 10^{-4}}$ soit $3,5 \cdot 10^{-5}$. Son degré d'avancement est donc négligeable.

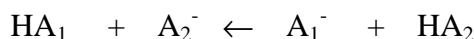
Sens de la réaction acide-base

- Si la valeur de K_{a1} est nettement supérieure (10000 fois ou plus) à celle de K_{a2} , donc si l'acide HA_1 est beaucoup plus fort que l'acide HA_2 (ou que la base A_2^- est beaucoup plus forte que la base A_1^-), la constante d'équilibre de la réaction K_R est nettement supérieure à 1.

Cela signifie que l'équilibre est fortement déplacé vers la droite ; dans ce cas, on peut dire que la réaction vers la droite est quantitative :



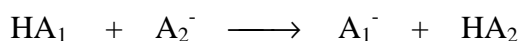
- Si la valeur de K_{a1} est très inférieure (1/10000 ème au moins) à celle de K_{a2} , c'est-à-dire si l'acide HA_2 est plus fort que l'acide HA_1 (ou que la base A_1^- est plus forte que la base A_2^-), la constante d'équilibre K_R de la réaction est nettement inférieure à 1. Dès lors, l'équilibre de la réaction acide-base considérée est fortement déplacé vers la gauche ; dans ce cas, on peut dire que la réaction est quantitative vers la gauche, c'est donc la réaction inverse qui a lieu :



En conclusion,

- Plus la constante d'équilibre K_R d'une réaction acide-base est élevée ($K_{a1} \gg K_{a2}$), plus la réaction est quantitative dans le sens direct. On considère généralement que :

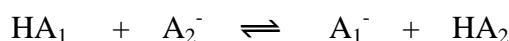
- si $K_R \geq 10^4$, la réaction est quantitative dans le sens direct



- si $K_R \leq 10^{-4}$ la réaction est négligeable dans le sens direct



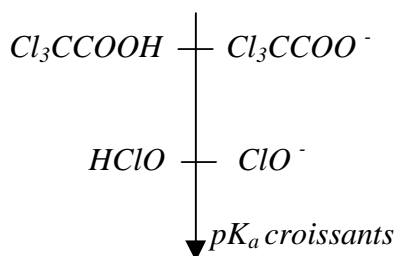
- si $10^{-4} < K_R < 10^4$, la réaction n'est pas quantitative, il reste des quantités non négligeables de toutes les espèces à l'équilibre



Lorsque plusieurs espèces acide-base sont en concurrence, la réaction prépondérante est toujours celle qui fait intervenir l'acide le plus fort et la base la plus forte.

Remarque : Pour répondre aux questions suivantes, vous disposez d'une table des K_a (pK_a).

- 43 On a placé, sur une échelle de pK_a , deux couples acide-base.
Ecrivez l'équation de la réaction acide-base qui est la plus probable.



44. La réaction suivante est quantitative en solution aqueuse
 $\text{HF(aq)} + \text{KCN(aq)} \rightarrow \text{HCN(aq)} + \text{KF(aq)}$

On peut donc dire que a) $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) > pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-)$
b) $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) < pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-)$
c) $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-)$

Quelle est la proposition correcte ?

45. Quand on fait barboter du sulfure d'hydrogène H_2S dans une solution aqueuse de méthanoate de sodium HCOONa , la réaction spontanée est celle qui donne lieu à la formation d'acide méthanoïque, HCOOH et d'ions hydrogénosulfure HS^- .

Cette affirmation est a) VRAIE
b) FAUSSE
c) On ne peut pas décider

Quelle est la proposition correcte ?

46. A une solution contenant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanoate (acétate) de sodium, H_3CCOONa , on ajoute une solution contenant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'hydrogène, HCl .
a) Quels sont les couples acide-base présents dans le mélange obtenu ?
b) Quelle est la réaction acide-base qui a lieu ?
c) Calculez la valeur de la constante d'équilibre de la réaction ?

47. Si on mélange une solution aqueuse d'un sel NaA_2 ($pK_{a2} = 8,0$) avec une solution aqueuse d'un acide HA_1 ($pK_{a1} = 2,5$), quelle est la réaction spontanée qui aura lieu est ?

- a) $HA_2 + A_1^- \rightarrow A_2^- + HA_1$
 b) $HA_1 + A_2^- \rightarrow A_1^- + HA_2$

48. Sur une échelle de pK_a , placez les couples suivants :

HCN / CN^- ($pK_a = 9,2$) - $H_3CNH_3^+ / H_3CNH_2$ ($pK_a = 10,6$) -
 $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ ($pK_a = 4,2$)

- a) Dans une solution aqueuse contenant ces différents couples acide-base, quelle est la réaction acide-base qui aura lieu de manière prépondérante ?
 b) Confirmez votre réponse en calculant la constante d'équilibre de cette réaction.

49. L'acide acétylsalicylique (ou aspirine) est peu soluble dans l'eau, tandis que sa base conjuguée, l'ion acétylsalicylate est très soluble dans l'eau.

Le pK_a du couple (acide acétylsalicylique / ion salicylate) = 4,2.

Les comprimés d'aspirine effervescents contiennent de l'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium, $NaHCO_3$.

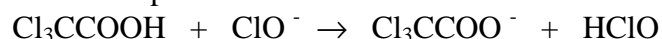
- a) Quels sont les couples acide-base présents dans la solution obtenue par dissolution d'un comprimé d'aspirine effervescent dans l'eau ?
 b) Quelle est la réaction acide-base la plus probable ?
 Calculez la constante d'équilibre de la réaction.
 c) Quelle est la nature du dégagement gazeux observé lors de la dissolution d'un comprimé d'aspirine effervescent dans l'eau ?

Pour la résolution de l'exercice, nous représentons l'acide acétylsalicylique par la formule C_8H_7COOH .

Réponse 43

Le pK_a de l'acide trichloroéthanoïque, Cl_3CCOOH étant inférieur au pK_a de l'acide hypochloreux (hypochlorite d'hydrogène), $HClO$, on en déduit que l'acide le plus fort est l'acide trichloroéthanoïque et la base la plus forte est l'ion hypochlorite ClO^- .

La réaction la plus probable entre ces deux couples est celle qui met en jeu l'acide le plus fort et la base la plus forte :



Réponse 44

Les deux couples acide-base présents dans la solution sont HCN / CN^- et HF / F^- . La réaction qui a lieu met en jeu l'acide le plus fort, ici HF , et la base la plus forte, dans ce cas, CN^- .

HF est donc un acide plus fort que HCN , donc le pK_a de HF est inférieur au pK_a de HCN .

C'est donc la proposition b qui est correcte.

Réponse 45

Les réactifs mis en solution sont $H_2S(aq)$ et $HCOONa(aq)$.

- H_2S est un acide faible.

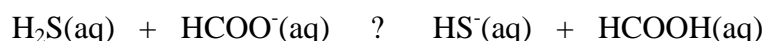
- $HCOONa$, sel soluble dans l'eau, est totalement dissocié en ions, selon l'équation :



$HCOO^-$ est une base faible, conjuguée à l'acide $HCOOH$

Na^+ ne réagit pas avec l'eau.

- Envisageons la réaction entre l'acide faible H_2S et la base faible $HCOO^-$:



Cette réaction est-elle possible ?

Comparons les pK_a des deux couples acide-base présents :

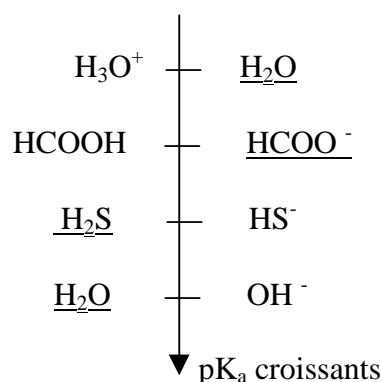
$$pK_a(H_2S / HS^-) = 7,0 \quad \text{ou} \quad K_a = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pK_a(HCOOH / HCOO^-) = 3,75 \quad \text{ou} \quad K_a = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

H_2S est donc un acide plus faible que $HCOOH$ et $HCOO^-$ est une base plus faible que HS^- .

La réaction proposée n'aura pas lieu, la proposition est FAUSSE.

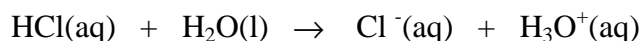
Vérifions en plaçant ces couples sur une axe par ordre de pK_a croissants et soulignons les espèces introduites dans la solution :



La réaction possible serait $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

Réponse 46

- a) Identifions les couples acide-base présents dans la solution :
- HCl est un acide fort, il réagit quantitativement avec l'eau



Donc, la solution contient principalement des ions H_3O^+ , des ions Cl^- et des molécules d'eau.

L'ion Cl^- , base conjuguée à un acide fort HCl, ne réagit pas avec l'eau.

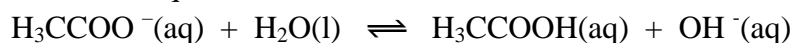
L'ion H_3O^+ est un acide ($\text{pK}_a = -1,74$), appartenant au couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

- H_3CCOONa , sel soluble dans l'eau, est totalement dissocié en ions :



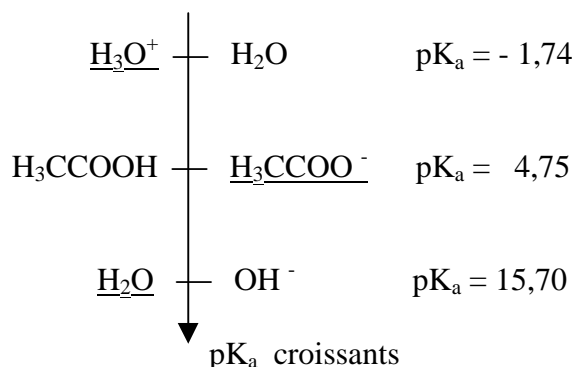
Les ions Na^+ ne réagissent pas avec l'eau.

H_3CCOO^- , base faible conjuguée à l'acide H_3CCOOH , réagit partiellement avec l'eau selon l'équation :



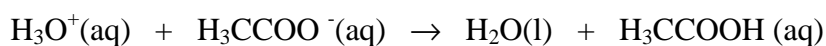
- Les couples présents dans cette solution sont : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_3\text{CCOOH} / \text{H}_3\text{CCOO}^-$
 $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

- b) Plaçons les couples acide-base sur un axe par ordre de pK_a croissants et soulignons les espèces introduites dans la solution :



C'est l'acide le plus fort, H₃O⁺ qui réagira avec la base la plus forte présente en quantité suffisante dans la solution, H₃CCOO⁻.

L'équation de la réaction acide-base est



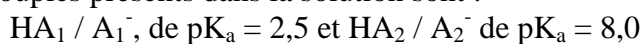
- c) Confirmons notre réponse en calculant la constante d'équilibre de cette réaction.

$$K_R = \frac{K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})}{K_a(\text{H}_3\text{CCOOH} / \text{H}_3\text{CCOO}^-)} = \frac{55,5}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^6$$

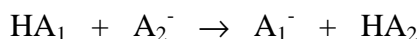
On peut donc conclure que la réaction est quantitative dans le sens direct.

Réponse 47

Les couples présents dans la solution sont :



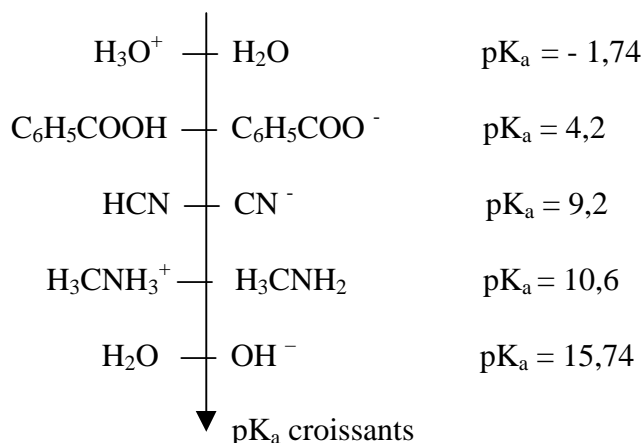
L'acide HA₁ est donc plus fort que l'acide HA₂ et par conséquent, la base A₂⁻ est plus forte que la base A₁⁻. La réaction acide-base qui aura lieu est celle qui met en jeu l'acide le plus fort et la base la plus forte, ce sera donc



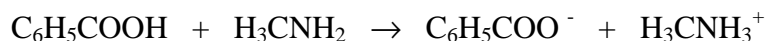
C'est la proposition b) qui est correcte.

Réponse 48

Plaçons les couples sur une échelle par ordre de pK_a croissants, donc par ordre de force décroissante des acides.



a) C_6H_5COOH est l'acide le plus fort et H_3CNH_2 est la base la plus forte. La réaction acide base qui aura lieu de manière prépondérante est donc :

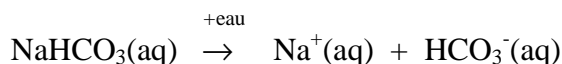


La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K_R = \frac{10^{-4,2}}{10^{-10,6}} = 10^{6,4} = 3 \cdot 10^6$

Cette valeur élevée de K_R confirme la proposition faite qualitativement ci-dessus.

Réponse 49

- L'acide acétylsalicylique est un acide faible, dont le $pK_a = 4,2$.
- L'hydrogénocarbonate de sodium, sel soluble dans l'eau, s'y dissocie totalement selon l'équation :



L'ion Na^+ ne réagit pas avec l'eau.

L'ion HCO_3^- est un ampholyte. Il appartient à deux couples acide-base :

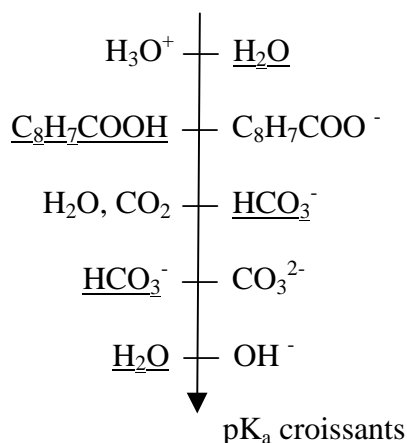
- comme base, il appartient au couple $H_2O, CO_2 / HCO_3^-$ dont $pK_a = 6,4$;
- comme acide, il appartient au couple HCO_3^- / CO_3^{2-} dont $pK_a = 10,3$;

a) Les couples présents dans la solution sont :

- $C_8H_7COOH / C_8H_7COO^-$ ($pK_a = 4,2$)
- $CO_2, H_2O / HCO_3^-$ ($pK_a = 6,4$)
- HCO_3^- / CO_3^{2-} ($pK_a = 10,3$)

- les couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a = -1,74$)
 $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ ($\text{pK}_a = 15,74$).

Plaçons ces couples sur un axe, par ordre de pK_a croissants, donc de force décroissante des acides. Nous soulignons aussi les espèces introduites dans la solution.



Dans la solution, l'acide le plus fort est l'acide acétylsalicylique, $\text{C}_8\text{H}_7\text{COOH}$, et la base la plus forte est l'ion hydrogénocarbonate, appartenant au couple $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$.

La réaction acide-base qui a lieu est donc



La constante d'équilibre de cette réaction vaut

$$\begin{aligned}
 K_R &= \frac{K_a (\text{ac. acétylsalicylique})}{K_a (\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-6,4}} = 10^{+2,2} \\
 &= 1,58 \cdot 10^2, \text{ arrondi à } 2 \cdot 10^2.
 \end{aligned}$$

Cette valeur élevée de K_R confirme que la réaction est très avancée dans le sens direct.

c) D'après l'équation de la réaction acide-base, on peut déduire que le dégagement gazeux observé lors de la dissolution d'un comprimé d'aspirine effervescent dans l'eau est du dioxyde de carbone, CO_2 .

Constantes d'acidité K_a et pK_a en solution aqueuse à 298 K

Couple	K_a	pK_a
HI/I ⁻	$3,2 \cdot 10^9$	- 9,5
HBr/Br ⁻	$1,0 \cdot 10^9$	- 9
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	$1,0 \cdot 10^9$	- 9
HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	$1,0 \cdot 10^8$	- 8
CH ₃ COOH ₂ ⁺ /CH ₃ COOH	$1,0 \cdot 10^8$	- 8
HCl/Cl ⁻	$1,0 \cdot 10^7$	- 7
HClO ₃ /ClO ₃ ⁻	$5,0 \cdot 10^2$	- 2,7
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	55	- 1,74
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	25	- 1,4
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,8
Cl ₂ CHCOOH/Cl ₂ CHCOO ⁻	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,0
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
ClCH ₂ COOH/ClCH ₂ COO ⁻	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
HF/F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
HCOOH/HCOO ⁻	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,2
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
CO _{2aq.} /HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
H ₂ S/HS ⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HClO/ClO ⁻	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
HBrO/BrO ⁻	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
HCN/CN ⁻	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,2
NH ₄ ⁺ /NH ₃	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,2
C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ O ⁻	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,9
CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,6
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	$4,3 \cdot 10^{-13}$	12,4
HS ⁻ /S ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,9
H ₂ O/OH ⁻	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74