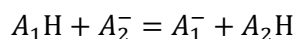


IV. Détermination de l'état final d'un système siège de réactions acido-basiques : principes**1. Constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique****a. Expression de la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique en fonction des pK_a des couples mis en jeu**

Étudions la réaction suivante, de constante d'équilibre K° :



On peut montrer que la constante standard d'équilibre s'écrit en fonction des constantes d'acidité des couples mis en jeu :

Démonstration :



Ex.6

b. Méthode graphique pour déterminer sans calcul si la constante sera $>$ ou $<$ 1

Pour la suite, on considèrera qu'à l'état initial on a introduit A_1H et A_2^- .

$K^\circ > 1$: réaction « favorable » aux produits

$K^\circ < 1$: réaction « non favorable » aux produits

2. Détermination de l'état final d'un système siège de transformations acido-basiques : notion de réaction prépondérante

En pratique, il n'existera pas de système étant le siège d'une seule réaction acido-basique (hormis l'eau pure). Si l'on introduit un acide faible par exemple, dans l'eau, cet acide réagit sur l'eau, mais l'autoprotolyse de l'eau est aussi une réaction présente. Les situations seront donc toujours complexes et en toute rigueur il faudrait résoudre plusieurs lois de Guldberg et Waage en même temps. Dans le cadre du programme, nous n'étudierons que des cas pour lesquels l'étude de l'équilibre d'une seule réaction acido-basique suffira pour déterminer la composition finale du système.

a. Notion de réaction prépondérante

Principe : modèle de la réaction prépondérante

- Parmi l'ensemble des réactions acido-basiques présentes dans le système, on choisit d'étudier celle de plus grande constante d'équilibre, cette réaction est appelée réaction prépondérante (RP)

On résout la loi de Guldberg et Waage de cette réaction afin de déterminer le système final (les concentrations des espèces chimiques intervenant dans la réaction prépondérante, espèces majoritaires, et le pH de la solution)

- Ainsi, les autres espèces chimiques potentiellement formées par les autres réactions auront été négligées dans l'analyse : il s'agira de s'assurer que le pH déterminé est bien compatible avec les espèces majoritairement présentes à l'aide d'un diagramme de prédominance.
- S'il est nécessaire de déterminer une valeur de la concentration d'une espèce chimique n'intervenant pas dans la RP, on peut, après l'étude de la RP, écrire la loi de Guldberg et Waage de la réaction formant cette espèce chimique. On obtiendra cependant une valeur plus ou moins approchée de la valeur exacte.

A retenir



Il s'agira de vérifier la cohérence du modèle de la réaction prépondérante (ou du moins de mentionner les limites du modèle) même si en pratique, l'étude théorique d'une situation pour laquelle il faudrait envisager d'étudier plusieurs réactions simultanément n'est pas au programme.

b. Différentes situations envisageables et notion de systèmes équivalents

Nous serons amené à rencontrer plusieurs types de systèmes sièges de plusieurs réactions acido-basiques. Voici la marche à suivre en fonction des situations.

Cas 1 : le système n'est le siège que de réactions de constantes inférieures à 1 : que des « gamma à l'envers » :

La réaction de plus grande constante (celle faisant réagir l'acide le plus fort avec la base la plus forte) est considérée comme la réaction prépondérante : on résout la loi de Guldberg et Waage pour cette réaction et on néglige les autres.

Cas 2 : le système est siège d'une seule réaction de constante supérieure à 1 : un seul « gamma à l'endroit »

La réaction de plus grande constante (celle faisant réagir l'acide le plus fort avec la base la plus forte) est considérée comme la réaction prépondérante : on résout la loi de Guldberg et Waage pour cette réaction et on néglige les autres.

Cas 3 : le système est siège d'au moins deux réactions de constante supérieure à 1 : plusieurs « gamma à l'endroit »

On considère quantitativement toutes les réactions de constantes supérieures à 1, de manière successive en allant de celle de plus grande constante vers celle de plus petite constante, jusqu'à obtenir un système de type des cas 1 ou 2. Ce système est dit équivalent à la situation initiale (cela se démontre) et la réaction de plus grande constante de ce dernier est considérée comme la réaction prépondérante : on résout la loi de Guldberg et Waage pour cette réaction et on néglige les autres.

3. Résolution de la loi de Guldberg et Waage avec approximation

Nous serons amenés, lors de prochains chapitre, à rencontrer des lois de Guldberg et Waage plus complexe à résoudre (équations polynômiales de degrés supérieurs à 2), dans ce cas la résolution approchée de cette loi sera une nécessité. Elle permettra de déterminer le système final de manière approché (concentrations connues à 2 C.S., ce qui est largement suffisant comme niveau de précision).

Nous allons introduire ces techniques d'approximations dans ce chapitre même si les équations rencontrées seront au maximum de degré 2. Elles ne seront pas nécessaires dans l'absolu mais permettront quand même de gagner du temps tout en gardant une précision acceptable.

On utilisera ces méthodes avec approximation dans le cadre de réactions se déroulant dans le sens direct.

a. Hypothèses classiquement posées et principe du calcul par approximation

Hypothèses classiquement posées :

Principe de la résolution par approximation :

- On écrit la loi de Guldberg et Waage
- On analyse la valeur de la constante d'équilibre et on pose l'hypothèse : cela permet en général de calculer déjà les concentrations de certaines espèces chimiques à l'équilibre
- On repère les termes qui peuvent être négligés dans la loi de Guldberg et Waage, et on les supprime pour obtenir une loi de Guldberg et Waage approchée
- On résout la loi de Guldberg et Waage approchée
- On vérifie que le résultat trouvé est compatible (conditions vues plus loin) avec l'hypothèse :

Si oui on valide le résultat trouvé (on peut montrer mathématiquement que dans ce cas l'approximation commise sur les valeurs numériques obtenues est inférieure à 10 %)

Si non, il faut reprendre la résolution de la loi sans poser d'hypothèse.

b. Exemple d'une réaction très peu avancée

On prépare une solution contenant initialement de l'ion éthanoate à la concentration $c_{A^-} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'ion ammonium à la concentration $c_{\text{NH}_4^+} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

On rappelle les pK_a des couples concernés : $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

On trace l'échelle des pK_a pour déterminer la réaction prépondérante

On écrit l'équation de la réaction, on détermine la constante d'équilibre associée et on remplit un tableau d'avancement

On écrit la loi de Guldberg et Waage :

On analyse la valeur de la constante d'équilibre et on pose une hypothèse en conséquence :

Détermination du système final dans le cadre de cette hypothèse :

Il faut déterminer x_{eq} à l'aide de la loi de Guldberg et Waage simplifié :

Vérification de la compatibilité du résultat :

c. Exemple d'une réaction très avancée

On prépare une solution contenant initialement de l'acide éthanóique à la concentration $c_{AH} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ et de l'ammoniac à la concentration $c_{NH_3} = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$.

On rappelle les pK_a des couples concernés : $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

On trace l'échelle des pK_a pour déterminer la réaction prépondérante

On écrit l'équation de la réaction, on détermine la constante d'équilibre associée et on remplit un tableau d'avancement

On écrit la loi de Guldberg et Waage :

On analyse la valeur de la constante d'équilibre et on pose une hypothèse en conséquence :

Détermination du système final dans le cadre de cette hypothèse :

Il faut déterminer $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 0,10 - x_{\text{eq}}$ à l'aide de la loi de Guldberg et Waage simplifié :

Vérification de la compatibilité du résultat :

V. Détermination du pH à l'état final d'un système siège de réactions acido-basiques : quelques exemples de situations classiques

Il pourra être utile de calculer le pH de l'état final d'une solution siège de réactions acido-basiques. Il s'agit dans ce cas de ne pas détailler tout le système final (c'est-à-dire toutes les concentrations des espèces chimiques), mais de résoudre la loi de Guldberg et Waage de la réaction prépondérante dans le but de déterminer le pH. On cherchera donc à le faire apparaître le plus vite possible dans la résolution.

Plusieurs situations seront rencontrées :

- les ions H_3O^+ apparaissent dans la réaction prépondérante :
- les ions HO^- apparaissent dans la réaction prépondérante :
- deux espèces d'un même couple acido-basique faible apparaissent dans la réaction prépondérante :

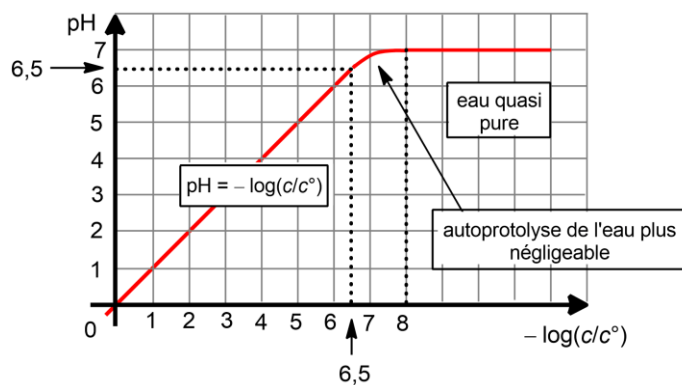
Nous allons regarder les cas classiques, en montrant dans certains cas les limites du modèle de la réaction prépondérante et de la résolution de la loi de Guldberg et Waage approchée.

1. Solution d'acide fort ou de base forte

a. Solution d'acide fort

On prépare une solution contenant initialement du chlorure d'hydrogène HCl à la concentration $c_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

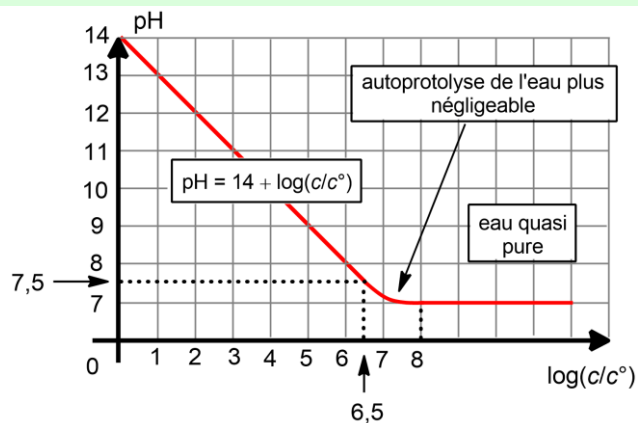
Limites : en calculant le pH de cette manière on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Pour des concentrations introduites très faibles en acide fort, l'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée.



b. Solution de base forte

On prépare une solution contenant initialement de l'éthanolate de sodium à la concentration $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'ion éthanolate étant une base forte, notée B^- pour la suite, déterminer le pH de la solution.

Limites : en calculant le pH de cette manière on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Pour des concentrations introduites très faibles en base forte, l'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée.

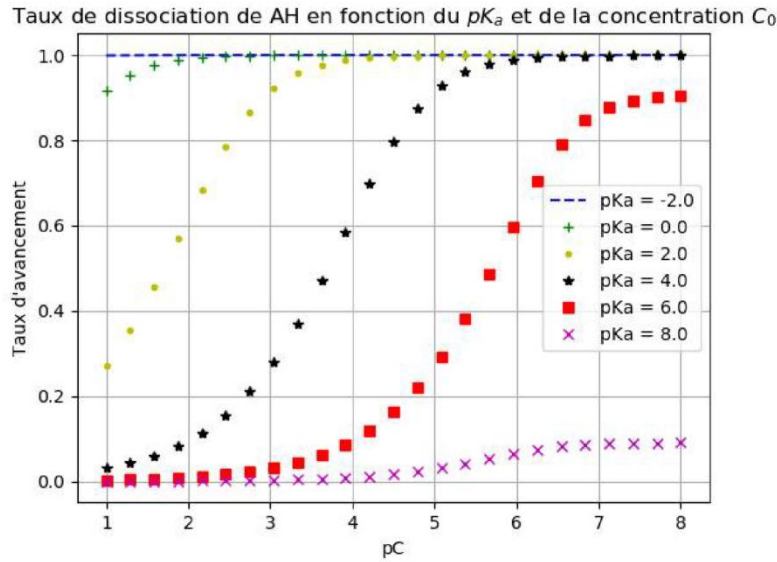


2. Solution d'acide faible ou de base faible

a. Solution d'acide faible

On prépare une solution contenant initialement de l'acide éthanóique CH_3COOH (noté AH) à la concentration $c_{\text{AH}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Donnée : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$



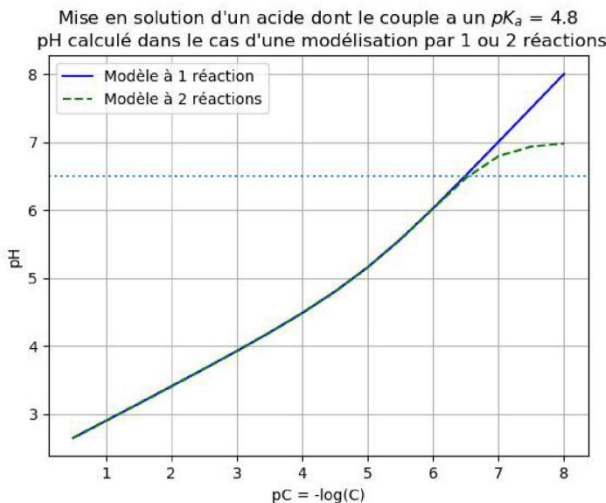
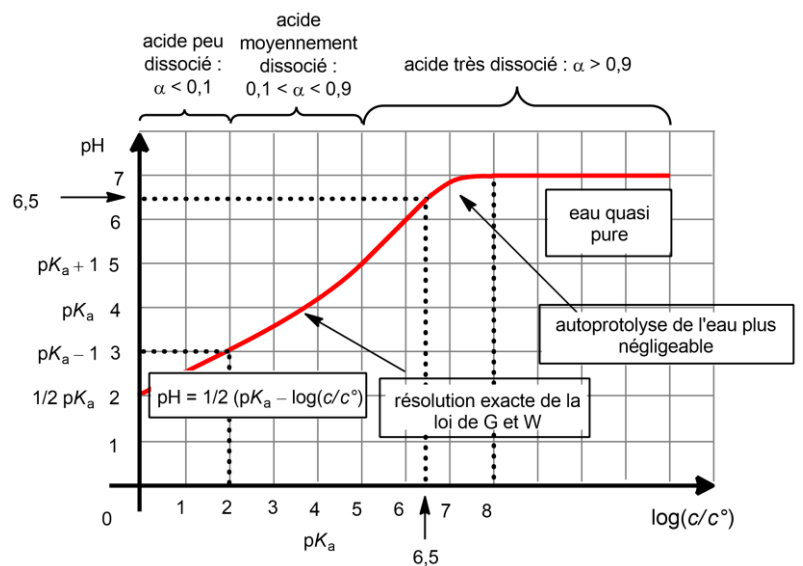
Paramètres d'influence du taux de dissociation d'un acide faible :

Dans ces situations, on s'attend à ce que l'hypothèse de l'acide peu dissocié ne fonctionne pas : il faut résoudre la loi de Guldberg et Waage sans approximation.

Limites du modèle de la RP : on néglige toute autre réaction acido-basique qui pourrait avoir lieu simultanément. La seule autre réaction possible est celle de l'autoprotolyse de l'eau.

Pour des concentrations introduites très faibles en acide faible, l'autoprotolyse de l'eau ne peut plus être négligée : pour des pH supérieur à 6,5 le modèle de la RP unique n'est plus valable.

Exemple d'évolution du pH selon la concentration introduite pour un acide de $pK_a = 4$:



b. Solution de base faible

On prépare une solution contenant initialement de l'ammoniac NH_3 à la concentration $c_{\text{NH}_3} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

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

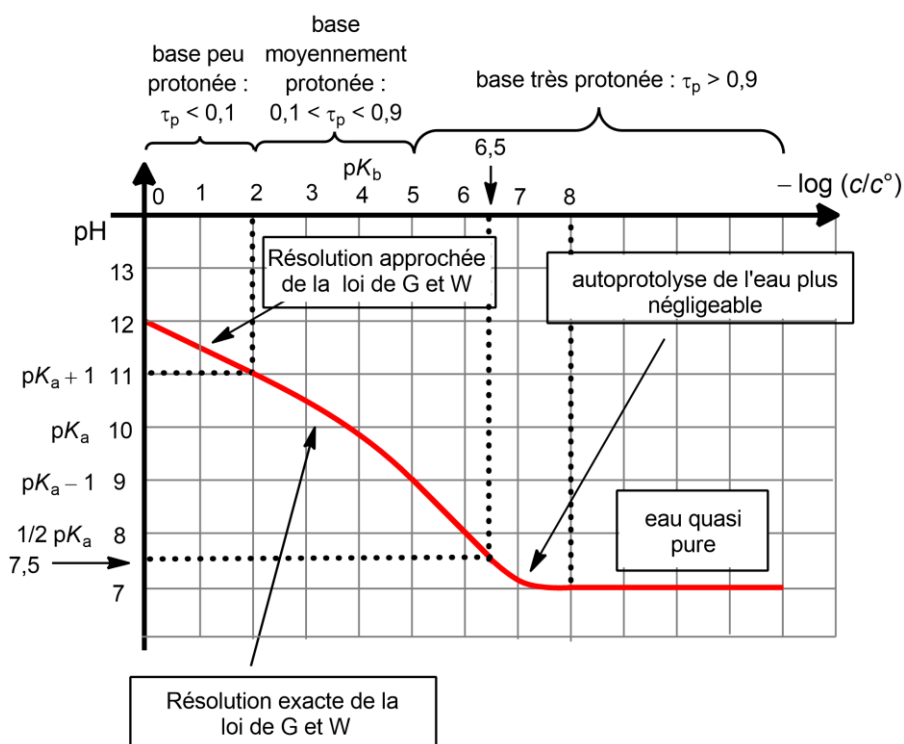
Paramètres d'influence du taux de protonation d'une base faible :

Dans ces situations, on s'attend à ce que l'hypothèse de l'acide peu dissocié ne fonctionne pas : il faut résoudre la loi de Guldberg et Waage sans approximation.

Limites du modèle de la RP : on néglige toute autre réaction acido-basique qui pourrait avoir lieu simultanément. La seule autre réaction possible est celle de l'autoprotolyse de l'eau.

Pour des concentrations introduites très faibles en acide faible, l'autoprotolyse de l'eau ne peut plus être négligée : pour des pH inférieur à 7,5 le modèle de la RP unique n'est plus valable.

Exemple d'évolution du pH selon la concentration introduite pour un acide de $pK_a = 10$:



Remarque hors programme :

Dans le cadre des solutions contenant juste un acide fort ou faible, le modèle à une réaction est valable si le pH déterminé est $\leq 6,5$, sinon l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable.

Dans le cadre des solutions contenant juste une base forte ou faible, le modèle à une réaction est valable si le pH déterminé est $\geq 7,5$, sinon l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable.

3. Solution dans laquelle on a introduit un acide faible et sa base conjuguée

On prépare une solution contenant initialement de l'acide éthanöique CH_3COOH (noté AH) à la concentration $c_{\text{AH}} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ et de lion éthanöate (noté A^-) à la concentration $c_{\text{A}^-} = 0,010 \text{ mol. L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Donnée : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Remarques pour conclure :

Si l'hypothèse de la réaction prépondérante est mise en défaut (valeur de pH trouvée incohérente avec un diagramme de prédominance ou résultat expérimental différent de la valeur théorique)

- Soit le calcul est plus complexe et vous indiquerez juste que le modèle a atteint ses limites
- Soit on vous vous êtes trompé ! Vérifiez bien que vous n'avez pas plusieurs réactions de constantes supérieures à 1.

Les autres cas (polyacide, polybase, ampholyte) seront traités en exercice.