

1 Introduction

Nous allons appliquer la loi d'action des masses à différentes réaction chimiques pour prédire l'avancement de ces réactions. Les réactions étudiées dans ce chapitre et les suivants se feront en solutions aqueuses : le solvant, espèce majoritaire de ses solutions, sera donc de l'eau. D'après le chapitre précédent, l'activité de l'eau sera toujours de 1 (solvant), l'activité des solutés sera égal à la concentration de l'espèce chimique en solution divisé par la concentration standard (pour les faibles concentrations), et l'activité des solides non dissout en solution sera de 1.

Définition 1 - acide et base

Un acide au sens de Brønsted ^a est une espèce chimique capable de **libérer** un proton (par exemple **l'ion oxonium** H_3O^+). Une base au sens de Brønsted est une espèce chimique susceptible de **capter** un proton (par exemple **l'ion hydroxyde** HO^-).

Un acide ou une base sont dit **forts** (respectivement **faibles**) lorsque la réaction de ces espèces avec l'eau est quasi-totale (respectivement peu avancée).

Un **polyacide** comme l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide phosphorique H_3PO_4 est susceptibles de libérer plusieurs protons. Une **polybase** comme l'ion carbonate CO_3^{2-} est susceptible de capter plusieurs protons.

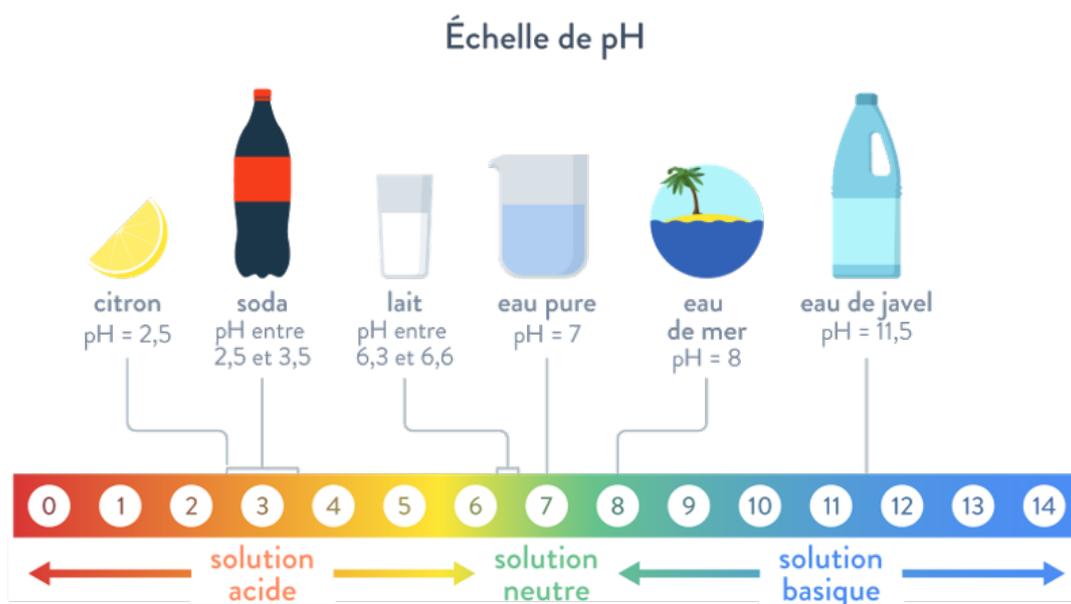
Une espèce **ampholyte** est à la fois un acide et une base : l'eau en fait partie.

La valeur du potentiel hydrogène (pH) d'une solution aqueuse rend compte de l'activité des ions oxoniums (H^+ ou de manière équivalente H_3O^+) présent en solution ^b :

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{[H_3O^+]}{C^o} \right).$$

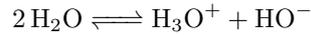
^a. Un acide dit "au sens de Lewis" est une espèce capable de capter un électron : par exemple BH_3 présentant une lacune électronique. Un acide de Lewis n'est pas forcément un acide au sens de Brønsted

^b. Attention : ne jamais utiliser cette formule sans la concentration standard. Le logarithme ne s'applique pas à des variables qui ne sont pas adimensionnées.



2 Produit ionique de l'eau

L'eau est un ampholyte capable de s'auto-ioniser. La réaction dite "d'autoprotolyse de l'eau" (*proto* pour hydrogène et *lyse* pour coupure) s'écrit (attention à bien mémoriser la réaction mais aussi le sens de la réaction) :



La constante d'équilibre de cette réaction se note généralement K_e et s'appelle le "produit ionique de l'eau". Cette constante vaut 10^{-14} dans les conditions normales de température (25 °C) et de pression (1 bar). Cette réaction est donc limitée.

2.1 Quel est le lien entre la constante d'équilibre et la concentration des ions oxonium et hydroxyde?

D'après la loi d'action des masses, $K_e = Q_{eq}$, avec Q_{eq} le quotient de réaction à l'équilibre thermodynamique.

D'après le chapitre précédent, le quotient de réaction s'écrit de manière générale (hors équilibre) : $Q = \prod_{i=1}^N a(E_i)^{\nu_i}$ pour une réaction d'équation bilan $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i E_i$. Appliqué à la réaction d'autoprotolyse (attention au sens encore une fois), le quotient de réaction s'écrit :

$$Q = a(\text{H}_2\text{O})^{-2} \times a(\text{HO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

L'hypothèse introduite en début de chapitre sous-entend que l'eau est le solvant car les réactions étudiées dans ce chapitre et les suivants sont toutes supposées se dérouler en solution aqueuses. L'activité de l'eau est donc fixée à 1. Les ions hydroxydes et oxoniums sont supposés en faible concentration dans le solvant, ce qui permet d'affirmer que leurs activités sont proportionnels à leurs concentrations. Ainsi :

$$Q = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C^{\circ 2}}$$

À l'équilibre,

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{C^{\circ 2}} \quad (2.1)$$

Cette équation indique que la concentration des ions oxonium à l'équilibre n'est pas indépendante de celle des ions hydroxydes, elles sont même inversement proportionnelles. Si les ions oxonium sont présents en solution aqueuse à 1 mol/L, cela veut dire que les ions hydroxydes sont présents à $C^{\circ 2} K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ mol/L.

2.2 Quel est le pH d'une eau pure?

Il est possible de répondre à cette question en dressant un tableau d'avancement de la réaction d'autoprotolyse :

	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$
Etat initial	solvant ¹	0	0
Etat intermédiaire à t	solvant	x	x
Etat final (équilibre)	solvant	x_{eq}	x_{eq}

À l'équilibre, la concentration d'ion oxonium est identique à celle des ions hydroxydes. D'après l'équation (2.1), $x_{eq} = C^{\circ} \sqrt{K_e}$ soit $x_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{HO}^-]_{eq} = 10^{-7}$ mol/L. Le pH de la solution est donc de $-\log_{10}(10^{-7}) = 7$. Le pH de l'eau pure est de 7 dans des conditions normales de température et de pression.

2.3 Quel est l'avancement de la réaction des ions oxonium avec les ions hydroxydes dans l'eau?

La réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ est une réaction dite quasi-totale. Vous avez certainement déjà rencontré ce type de réactions au Lycée (réaction de l'acide chlorhydrique avec de l'hydroxyde de sodium) où à la fin de la réaction, il était écrit "0" dans le tableau d'avancement pour le réactif limitant. Cette écriture est à proscrire puisque la solution contiendra toujours des ions hydroxyde et oxonium (les deux étant reliés par le produit ionique de l'eau). Une façon plus correcte de noter qu'un réactif est limitant est d'utiliser la notation " ε " dans le tableau.

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Etat initial	c_0	c_1	solvant
Etat intermédiaire à t	$c_0 - x$	$c_1 - x$	solvant
E.F. (HO^- limitant)	$c_0 - x_{eq}$	0	solvant
E.F. (H_3O^3 limitant)	0	$c_1 - x_{eq}$	solvant

→ À réécrire →

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
E.I.	c_0	c_1	solvant
Int.	$c_0 - x$	$c_1 - x$	solvant
E.F. (HO^- limitant)	$c_0 - x_{eq}$	ε	solvant
E.F. (H_3O^3 limitant)	ε	$c_1 - x_{eq}$	solvant

Le calcul de la concentration du réactif limitant se fait *via* le produit ionique de l'eau :

1. L'eau étant le solvant, cette espèce est supposée majoritaire au début et à la fin de la réaction. La quantité de matière d'eau ayant réagi est très faible devant la quantité de matière restante, il est donc inutile de suivre la quantité de matière d'eau dans le tableau d'avancement vue sa faible variation par rapport à sa valeur initiale.

- Si le réactif limitant est l'ion hydroxyde, $c_1 \simeq x_{eq}$ ou autrement dit $\varepsilon = c_1 - x_{eq} \ll x_{eq}$ et $c_0 - c_1 \gg \varepsilon$. La concentration d'ion oxonium est environ de $c_0 - c_1$. D'après (2.1), $\varepsilon = [\text{HO}^-]_{eq} \simeq C^{\circ 2} K_e / (c_0 - c_1)$.
- Si le réactif limitant est l'ion oxonium, $c_0 \simeq x_{eq}$ ou autrement dit $\varepsilon = c_0 - x_{eq} \ll x_{eq}$ et $c_1 - c_0 \gg \varepsilon$. La concentration d'ion hydroxyde est environ de $c_1 - c_0$. D'après (2.1), $\varepsilon = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \simeq C^{\circ 2} K_e / (c_1 - c_0)$.
- Si aucun des réactifs n'est limitant, autrement dit si $c_0 - x_{eq}$ n'est pas très grand ou très petit² devant $c_1 - x_{eq}$, alors la résolution d'un polynôme de degrés 2 est nécessaire pour trouver les concentrations finales : $(c_0 - x_{eq})(c_1 - x_{eq}) - C^{\circ 2} K_e = 0$.

$$\begin{aligned} 0 &= (c_0 - x_{eq})(c_1 - x_{eq}) - C^{\circ 2} K_e \\ \Leftrightarrow 0 &= x_{eq}^2 - (c_0 + c_1)x_{eq} + [c_0c_1 - C^{\circ 2} K_e] \end{aligned}$$

La résolution donne deux solutions dont une seule est positive :

$$x_{eq} = \frac{c_0 + c_1 + \sqrt{(c_0 + c_1)^2 - 4[c_0c_1 - C^{\circ 2} K_e]}}{2}$$

On remarque que la racine vaut $\sqrt{(c_0 - c_1)^2 + 4C^{\circ 2} K_e}$ et qu'elle est approximativement égale à $|c_0 - c_1|$ dans le cas où $|c_0 - c_1| \gg 2C^{\circ} \sqrt{K_e} = 2 \times 10^{-7}$ mol/L. Les deux résultats précédents se retrouvent donc lorsque cette approximation est vérifiée :

$$x_{eq} \simeq \frac{c_0 + c_1 + |c_0 - c_1|}{2} = \begin{cases} c_0, & \text{si } c_0 > c_1 \\ c_1, & \text{si } c_1 > c_0 \end{cases}$$

2.4 Pourquoi utiliser le logarithme dans l'expression du pH ?

La concentration des ions oxonium des solutions aqueuses varie généralement entre 1 mol/L et 10^{-14} mol/L. L'échelle logarithmique est plus pratique pour traiter ces écarts de puissance de 10.

En chimie, la notation "p..." veut dire que la fonction $-\log_{10}(\dots)$ est appliquée. Les constantes d'équilibre sont souvent données sous la forme "pK" : pour le produit ionique de l'eau, $\text{p}K_e = 14$. pOH est l'opposé du logarithme de l'activité des ions hydroxydes. Ainsi l'expression (2.1) s'écrit aussi : $\text{p}K_e = \text{pOH} + \text{pH}$. Dans le cas de l'eau pure $\text{pH} = \text{pOH}$ soit, d'après la relation qui précède, $\text{pH} = \text{p}K_e/2 = 7$. Les sommes et différences sont plus faciles à traiter que les fractions ce qui donne un argument supplémentaire à l'utilisation du logarithme.

Il est tout à fait possible d'avoir rapidement un ordre de grandeur de la concentration en ion oxonium d'une solution à l'équilibre à partir de la valeur du pH en utilisant la fonction inverse du logarithme en base 10 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

Exercice 12.1

Les pH-mètres sont capables de mesurer des pH de 7 et plus, c'est à dire des concentrations en ion oxonium de 10^{-7} mol/L. Combien y-a-t'il de molécules d'eau pour un ion oxonium à $\text{pH} = 7$?

Solution : Calculons le nombre de moles de molécules d'eau contenue dans 1L d'eau. La masse molaire d'une molécule d'eau est de $16 + 1 + 1 = 18$ g/mol (un oxygène et deux hydrogènes). 1L d'eau à une masse de 1kg (masse volumique 10^3 kg/m³). Il y a donc $1000/18 \simeq 55,6$ mol d'eau dans 1L (de l'ordre de 10^2 mol), soit près d'un milliard de fois plus que d'ions oxoniums. Le capteur est donc très sensible à la présence de ces ions.

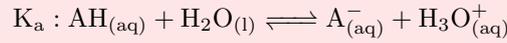
2. Généralement un facteur 10 suffit à dire en chimie qu'une concentration est grande devant une autre (cf "majoritaire" dans le diagramme de prédominance).

3 Constante d'acidité

Une espèce acide quelconque est par définition susceptible de libérer un proton. On notera cette espèce AH et sa base conjuguée A⁻ pour indiquer la présence ou l'absence du proton. Le couple AH/A⁻ est appelé couple acide-base ou couple acido-basique.

Définition 2 - Constante d'acidité

La constante d'acidité d'un acide quelconque noté AH est la constante d'équilibre de la réaction de cet acide sur l'eau donnant des ions oxoniums et la base A⁻, le tout en milieu aqueux :



Les résultats des trois exercices qui suivent doivent être retrouvés rapidement, entraînez-vous !

Exercice 12.2

Montrer que la constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique quelconque AH/A⁻ s'écrit en fonction des concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}C^\circ}$$

Exercice 12.3

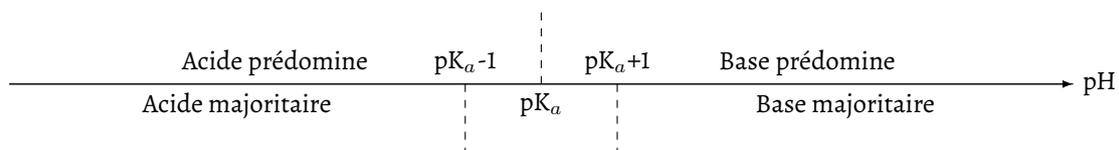
Montrer que le pH d'une solution contenant un couple acido-basique est reliée à la constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique quelconque AH/A⁻ sous la forme :

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

Exercice 12.4

1. Montrer que, dans une solution comportant les deux espèces du couple acido-basique AH/A⁻, l'acide **prédomine** par rapport à la base (concentration plus élevée d'acide que de base) si $\text{pH} < \text{p}K_a$.
2. En déduire une relation similaire lorsque la base •.
3. Une espèce est dite **majoritaire** par rapport à une autre lorsque sa concentration est au moins 10 fois plus importante que l'autre. En déduire la relation $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ lorsque l'acide est majoritaire devant la base.

Le dernier exercice se synthétise sous la forme d'un diagramme dit de prédominance :



Exemple



L'acide acétique, ou acide éthanoïque (acide contenu dans le vinaigre), de formule CH₃COOH, a un pK_a de 4,76 à 25 °C. Autrement dit la constante d'équilibre K_a de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est de $10^{-4,76} \simeq 1,74 \times 10^{-5}$. L'ion CH₃COO⁻ est la base conjuguée de l'acide éthanoïque et est appelé ion éthanoate.

La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est donc limitée : l'introduction d'une solution d'acide éthanoïque³ dans de l'eau pure (de pH = 7) ne va produire que très peu d'ions éthanoates.

Pour le montrer, prenons l'exemple d'une solution de concentration initiale de 10^{-2} mol/L en acide éthanoïque préparée à partir d'acide éthanoïque pur dissout dans de l'eau distillée (traces d'autres ions que ceux produits par l'auto-protolyse de l'eau en très faibles concentration). D'après l'expression du quotient de réaction de cette réaction et de la L.A.M., les concentrations sont :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}C^\circ}$$

Remarquons que si K_a est très faible devant 1, alors $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}C^\circ$. La quantité d'ion oxoniums avant la réaction étant égal à $10^{-\text{pH}}$ de l'eau pure, le produit $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ se réécrit, avec le tableau d'avancement de la réaction de l'acide sur l'eau :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} &= [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}([\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}}) \\ &\simeq [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}^2 \qquad \qquad \qquad \text{si } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}} \end{aligned}$$

Comme $K_a \ll 1$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}^2/C^\circ$. Comme $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \ll C^\circ$ (vérifié car il y a peu d'acide éthanoïque introduit dans l'eau initialement), $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}} \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}$ soit

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}} \simeq [\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}$$

Cette dernière relation indique que l'acide n'a quasiment pas réagi avec l'eau : on parle d'acide faible. L'acidité d'une espèce se reconnaît à la valeur de son $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a > 0$ c'est un acide dit faible). Ce n'est pas le cas de l'acide chlorhydrique HCl de $\text{p}K_a = -4$.

Attention toutefois : les approximations faites ne tiennent qu'à la condition que $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}}$. En faible concentrations, un acide faible (avec $\text{p}K_a < 6$) a le même comportement qu'un acide fort. C'est la loi de dilution d'Ostwald.

4 Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique quelconque

4.1 Quelle est la force d'une base dans l'eau ?

Exercice 12.5

Montrer que la constante de réaction notée K de la réaction d'un acide quelconque AH faisant partie du couple AH/A⁻ avec des ions hydroxydes dépendant du produit ionique de l'eau et de la constante d'acidité K_a du couple acidobasique en question sous la forme :

$$K = \frac{K_a}{K_e} : \quad \text{AH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$$

En déduire une expression de la "constante de basicité" K_b du couple acido-basique AH/A⁻, correspondant à la réaction précédente écrite dans l'autre sens, en fonction de K_a et K_e .

En déduire l'expression $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$

4.2 Comment prédire la réactivité entre un acide et une base quelconque ?

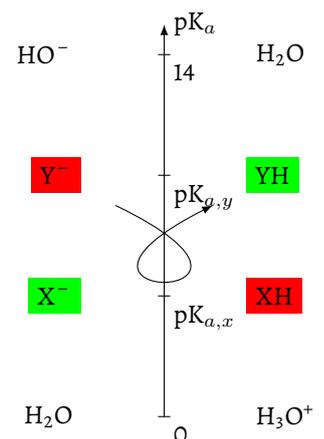
Échelle d'acidité

Pour prédire rapidement la réactivité entre un acide XH du couple XH/X⁻ de constante d'acidité $K_{a,x}$ et la base Y⁻ d'un autre couple YH/Y⁻ de constante d'acidité $K_{a,y}$, il est possible d'utiliser un moyen graphique appelé l'échelle d'acidité puis s'aider de la règle visuelle du gamma.

L'échelle d'acidité place les couples acido-basiques sur un axe vertical en fonction de leur $\text{p}K_a$ (cf figure ci-dessous). Les espèces basiques présentes ou susceptibles de se former sont listées à gauche au niveau de la valeur du $\text{p}K_a$ du couple auquel cette base appartient. Même chose mais à droite pour les acides. L'acide le plus fort se trouve donc sur cette échelle en bas à droite, et la base la plus forte en haut à gauche.

Prédire le sens favorable de la réaction d'équation bilan $\text{X}^- + \text{YH} = \text{XH} + \text{Y}^-$ se fait avec la "règle du gamma". Dans le cas où $\text{p}K_{a,y} > \text{p}K_{a,x}$, le sens favorable est $\text{XH} + \text{Y}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{YH}$ (réactifs en rouge et produits en vert sur la figure).

Si un autre couple acido-basique est présent, c'est la réaction de la base la plus forte avec l'acide le plus fort qu'il faudra traiter en premier, puis étudier la réaction d'un des réactifs restant avec l'acide ou la base d'un autre couple.



Comment justifier la règle du gamma ?

Cette règle ne semble pas dépendre des concentrations des différentes espèces présentes. Étonnant ! Comment le justifier ? La règle du gamma se base sur l'importance de l'écart entre les pKa. Pour une réaction d'équation bilan $X^- + YH = XH + Y^-$, on montre que la constante d'équilibre vérifie $pK = pK_{a,y} - pK_{a,x}$. Si la différence entre les deux pKa est positive, autrement dit, si le couple YH/Y^- est placé au dessus du couple YH/Y^- dans l'échelle d'acidité, la constante d'équilibre est alors faible devant 1 : la réaction est donc limitée. La réaction inverse est, quant à elle, "quantitative" (ou "quasi-totale") : la loi du gamma est vérifiée.

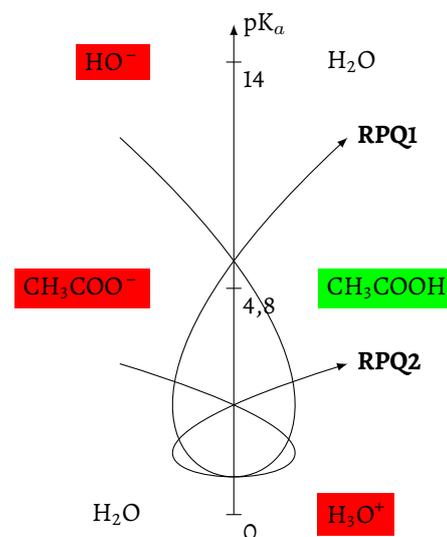
Réactions prépondérantes (hors programme? -> complément)

Dans le cas de la présence de plusieurs acides ou bases, il faut d'abord étudier la ou les **réactions prépondérantes quantitatives** (celles qui ont une constante d'équilibre grande). En étudiant la réaction de plus grand K puis avec K décroissant, certains réactifs vont être "éliminés" du milieu réactionnel (en faible concentration). La dernière réaction à étudier est la **réaction prépondérante d'équilibre** (la réaction de plus grand $K \leq 1$). Un des aspects à comprendre de cette méthode est que les réactions avec $K > 1$ sont toutes supposées totales ($K \gg 1$). Ce n'est uniquement à l'étape de la réaction prépondérante d'équilibre ($K < 1$) que les faibles concentrations sont calculées.

Exemple

On mélange dans un bécher plusieurs solutions acido-basiques permettant d'obtenir à l'état initial 0,2 mol/L d'ions oxonium, 0,1 mol/L d'ions hydroxydes, 0,1 mol d'ions éthanoates CH_3COO^- . On cherche à calculer le pH de cette solution à l'équilibre. On peut utiliser la règle du gamma en traitant les réaction en fonction de K décroissant.

- ★ La réaction prépondérante quantitative 1 (**RPQ1**) s'écrit : $HO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$ de constante $1/K_e = 10^{14}$. Le réactif limitant sont les ions hydroxydes HO^- , il reste 0,2-0,1 = 0,1 mol/L d'ions oxoniums.
- ★ Les ions oxoniums restants réagissent avec les ions hydrogénocarbonates selon la réaction prépondérante quantitative 2 (**RPQ2**) : $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + CH_3COOH$ de constante de réaction $1/K_a = 10^{4,8}$. Les deux réactifs sont en même concentration (les réactifs sont à ce stade en proportion stoechiométriques). Les concentrations finales des réactifs sont faibles devant la concentration en acide éthanoïque.
- ★ La dernière réaction est la réaction prépondérante d'équilibre entre les espèces restantes $H_2O + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$. Le tableau d'avancement de la réaction doit faire apparaître les produits restants (ici on prendra "0 mol/L" pour l'ion éthanoate et l'ion oxonium qui sont supposés entièrement consommés dans l'étape précédente). Le tableau d'avancement et la LAM donne $pH = \frac{pK_a + pC}{2}$ avec $C = 0,1$ mol/L (donc $pC = 1$), soit $pH = 2,9$.



4.3 Comment estimer rapidement le pH d'une solution à partir du pKa ?

La réaction d'un acide dans l'eau (pure) donne :

	AH	+	H ₂ O	=	H ₃ O ⁺	+	A ⁻
Etat initial	C		excès		0		0
Etat d'équilibre	C - x _{eq}		excès		x _{eq}		x _{eq}

La constante d'acidité K_a de cette réaction est reliées à la concentration en ions oxoniums (et donc au pH) par la relation (application de la LAM) : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}}$. Deux cas limites sont envisageables :

- ★ Si $C \gg [H_3O^+]_{eq}$ (réaction limitée, généralement des acides faibles) alors $C - [H_3O^+]_{eq} \simeq C$, soit $pH \simeq \frac{1}{2}(pK_a + pC)$. La relation pour vérifier l'hypothèse de départ est $pH < pK_a - 1$ (faire le calcul puis valider l'hypothèse de départ).
- ★ Si $C \simeq [H_3O^+]_{eq}$ (réaction quasi-totale, généralement des acides forts) alors sans constantes d'équilibre, par hypothèse $pH \simeq pC$. La relation pour vérifier l'hypothèse de départ est $pH > pK_a + 1$ (faire le calcul puis valider l'hypothèse de départ).

Si aucun des calculs ne valide les hypothèses, le pH doit être calculé en résolvant une équation du deuxième ordre en x_{eq} .

Remarques : Ces calculs ne sont valables qu'avec une concentration initiale en base nulle (ne marche pas avec les solutions tampon). Le même type de calcul peut être fait avec les solutions basiques où l'acide est initialement "absent" (remplacer pKa par pKb et pH par pOH).

5 Titrage acido-basique

5.1 Titrage d'un acide faible par une base forte

Étudions la réaction de titrage de $V_a = 10$ mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 0,1$ mol/L, par une solution de base forte HO^- de concentration $C_b = 0,1$ mol/L. La réaction s'écrit $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ et a pour constante d'équilibre $K_a/\text{Ke} = 10^{14-4,76} \simeq 10^{9,24}$. Cette réaction est quasi-totale : il sera possible de distinguer les cas où le réactif limitant est l'acide ou la base lorsque la valeur absolue de la différence entre les deux concentrations est plus grande que $2C^o \sqrt{K_a/\text{Ke}} \simeq 4,8 \times 10^{-5}$ mol/L (cf section 2.3).

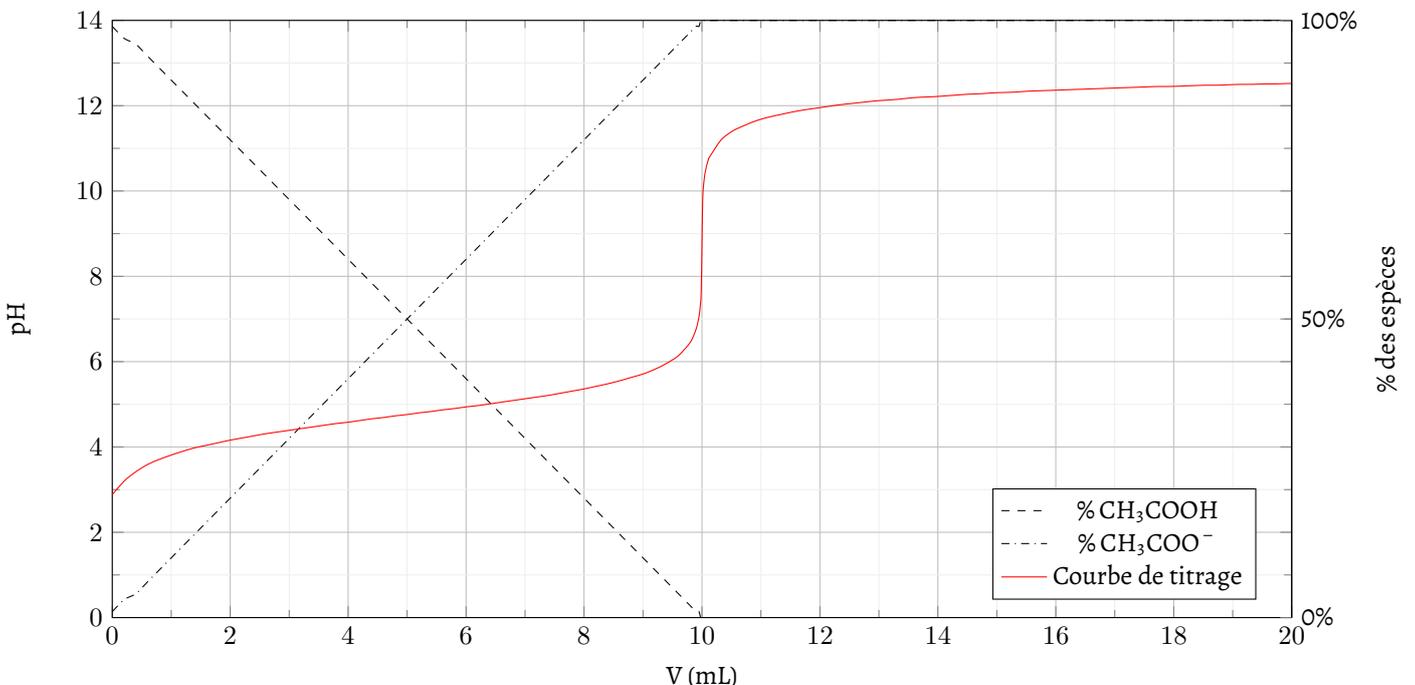
Dressons le tableau d'avancement en distinguant trois cas différents, obtenus expérimentalement dans cet ordre pour un volume de base ajoutée V qui augmente :

1. HO^- réactif limitant : au début du titrage, la quantité de matière versée de HO^- contenue dans un volume V de solution basique est inférieure à la quantité de matière initiale d'acide.
2. HO^- et CH_3COOH sont en proportion stoechiométriques (ou proche de l'être), il faudra résoudre une équation du deuxième degré en ξ_{eq} (avancement molaire à l'équilibre).
3. CH_3COOH réactif limitant : à la fin du titrage, la quantité de matière versée de HO^- contenue dans un volume V de solution basique dépasse celle d'acide.

	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O
Etat initial	$C_a V_a$		$C_b V$		0		excès
Etat d'équilibre (cas 1)	$\simeq C_a V_a - C_b V$		ε		$C_b V$		excès
Etat d'équilibre (cas 2)	$C_a V_a - \xi_{eq}$		$C_b V - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		excès
Etat d'équilibre (cas 3)	ε		$\simeq C_b V - C_a V_a$		$C_a V_a$		excès

Le pH de la solution peut être calculé pour chaque étape :

1. HO^- réactif limitant : $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$ soit $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{C_b V}{C_a V_a - C_b V}\right)$
2. HO^- et CH_3COOH sont en proportion stoechiométriques :
3. CH_3COOH réactif limitant : $\text{pH} = \text{pKe} + \log\left(\frac{C_b V - C_a V_a}{(V_a + V)C^o}\right)$



5.2 Simulation d'un titrage et résultat sous forme de courbe de distribution

Utiliser la partie précédente ou résoudre le système de 5 équations à 5 inconnues (5 espèces présentes CH_3COOH , CH_3COO^- , H_3O^+ , HO^- et Na^+). Écrire l'électroneutralité de la solution de soude et de la solution finale (deux équations), écrire la conservation de la quantité de matière du couple éthanoïque/éthanoate, écrire les constantes d'équilibre K_a et Ke .