

Cette séquence s'appuie sur les **domaines de prédominance** (1<sup>ère</sup>STL.PCM)

### Objectifs :

- Établir la relation de Henderson-Hasselbalch à partir du  $K_a$  d'un couple acide/base.
- Écrire l'équation de réaction d'un acide fort ou faible avec une base forte ou faible.
- Exprimer puis calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base.
- Exprimer puis calculer le quotient de réaction à partir des conditions initiales et prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction acide-base.
- Estimer la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide fort, d'une base forte, d'une solution tampon.

### 1. Relation entre pH et $pK_a$

- Pour l'équilibre de dissociation d'un acide faible  $AH$  :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ , l'expression de la constante d'acidité est :  $K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} \times c^\circ}$ .

En prenant l'opposé des logarithmes de chacun des membres :  $-\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) - \log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)$

Soit en utilisant la notation « p » :  $pK_a = -\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) + \text{pH}$ . Et on établit enfin la :

$$\text{Relation de Henderson-Hasselbalch : } \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right)$$

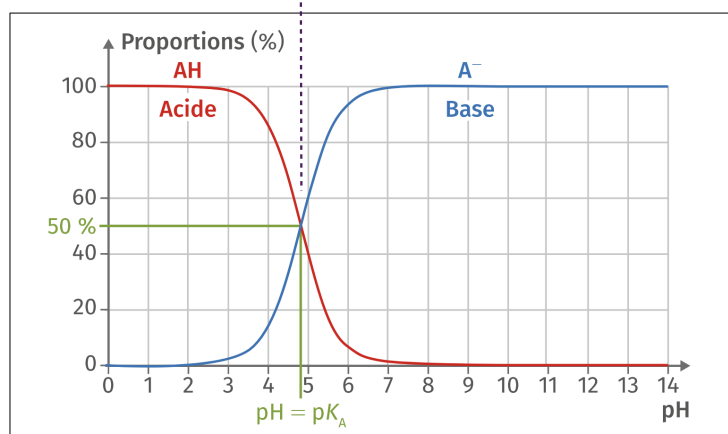
### 2. Diagramme de prédominance

- Pour un couple acide-base dont les deux espèces sont présentes en solution, le diagramme de prédominance représente celle qui prédomine en fonction du pH.

$\text{pH} < \text{p}K_a$	$\text{pH} = \text{p}K_a$	$\text{pH} > \text{p}K_a$
$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) < 0$	$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) = 0$	$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) > 0$
$[AH]_{(aq)} > [A^-]_{(aq)}$	$[AH]_{(aq)} = [A^-]_{(aq)}$	$[AH]_{(aq)} < [A^-]_{(aq)}$
L'espèce acide $AH_{(aq)}$ est prédominante	Il y a autant d'acide $AH$ que de base conjuguée $A^-$ .	L'espèce basique $A^-_{(aq)}$ est prédominante



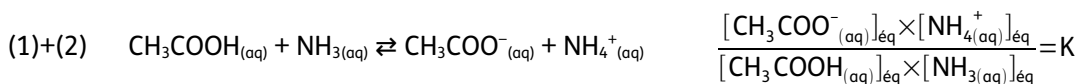
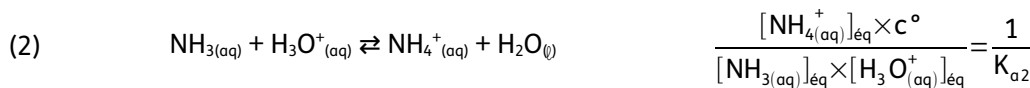
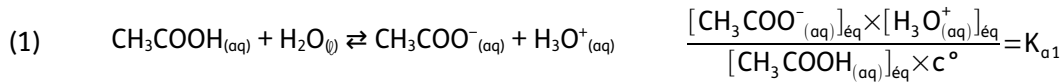
On utilise également le diagramme de distribution qui précise les proportions de chaque espèce en solution sur l'axe des ordonnées.



### 3.1. Réactions acido-basique

• Pour qu'une réaction acido-basique ait lieu, il faut mettre en présence les espèces de deux couples acido-basiques permettant un échange de proton.

• Ex : On mélange une solution d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$  avec une solution d'ammoniaque  $\text{NH}_3_{(aq)}$  du couple  $\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3_{(aq)}$ .



### 3.2. Constante d'équilibre de la réaction

• On remarque mathématiquement (Faire  $K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}$  et simplifier par  $c^\circ$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ ) que la constante d'équilibre  $K$  de la réaction  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$  est :  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ .

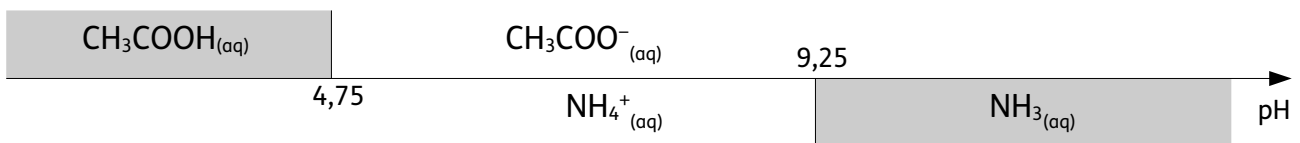
↳ En faisant apparaître les  $\text{p}K_a$ , il vient :  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}$

• AN : Les  $\text{p}K_a$  des couples sont :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$   $\text{p}K_{a1} = 4,75$  et  $\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3_{(aq)}$   $\text{p}K_{a2} = 9,25$ .

La constante de la réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniaque est donc :  $K = 10^{9,25 - 4,75} = 10^{4,5}$

↳ La constante est  $K > 10^4$ . L'équilibre est très déplacé vers la droite. À l'équilibre, il y a majoritairement des produits dans le milieu réactionnel. La réaction est dite quantitative.

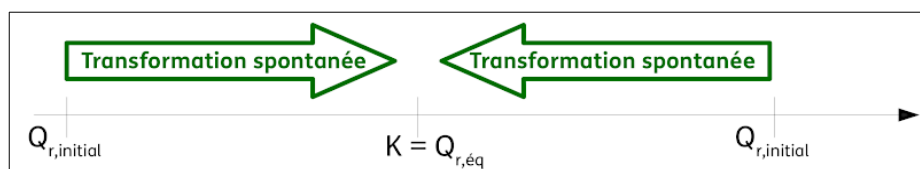
• Représentation : Les domaines de prédominance des espèces présentes à l'état initial  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  et  $\text{NH}_3_{(aq)}$  sont disjoints. Il n'y a pas de pH pour lequel  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  et  $\text{NH}_3_{(aq)}$  sont les espèces prédominantes de leur couple.



### 4. Évolution d'un équilibre acido-basique

• On peut prévoir l'évolution d'un système acido-basique, en calculant le quotient de réaction à l'état initial et en le comparant à la valeur tabulée (trouvée dans un tableau) de la constante d'équilibre.

Comme pour tous les équilibres chimiques, le système évolue spontanément en sorte que le quotient de réaction  $Q_r$  se rapproche de la constante d'équilibre  $K$ .



## 5.1. pH d'une solution d'acide fort

- L'acide nitrique  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  est un acide fort. C'est l'acide du couple  $\text{HNO}_{3(\text{aq})} / \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ .

### Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.

↳ La réaction de l'acide nitrique avec l'eau est quasi-totale. On note  $V$  le volume de la solution, et  $c$  la concentration en acide nitrique apporté. La quantité initiale d'acide nitrique est  $n_{\text{ini}} = c_{\text{ini}} \times V$

Unité : mol.		$\text{HNO}_{3(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	$c_{\text{ini}} \times V$		solvant		0		0
État intermédiaire	$x$	$c_{\text{ini}} \times V - x$		solvant		$x$		$x$
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = c_{\text{ini}} \times V$	$\epsilon$		solvant		$c_{\text{ini}} \times V$		$c_{\text{ini}} \times V$

↳ La lettre «  $\epsilon$  » remplace le 0. Elle rappelle qu'il s'agit d'un équilibre, même si ce dernier est tellement déplacé que la réaction est quasi-totale.

↳ Le taux d'avancement final vaut :  $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = 1$ , et indique que l'acide est totalement dissocié.

↳ Les concentrations à l'état final sont :  $[\text{HNO}_{3(\text{aq})}] = \epsilon$ ,  $[\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}] = c_{\text{ini}}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = c_{\text{ini}}$ .

↳ La concentration en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  permet de calculer la valeur du pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{c_{\text{ini}}}{c^\circ}\right)$$

## 5.2. pH d'une solution de base forte

- L'ion éthanolate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$  est une base forte. C'est la base du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$ .

### Une base forte réagit totalement avec l'eau.

↳ La réaction de l'ion éthanolate avec l'eau est quasi-totale. On note  $V$  le volume de la solution, et  $c_{\text{ini}}$  la concentration en ion éthanolate apporté.

mol.		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	$c_{\text{ini}} \times V$		solvant		0		0
État intermédiaire	$x$	$c_{\text{ini}} \times V - x$		solvant		$x$		$x$
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = c_{\text{ini}} \times V$	$\epsilon$		solvant		$c_{\text{ini}} \times V$		$c_{\text{ini}} \times V$

↳ Le taux d'avancement final vaut :  $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = 1$ .

↳ Les concentrations à l'état final sont :  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}] = \epsilon$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}] = c_{\text{ini}}$ ,  $[\text{HO}^-_{(\text{aq})}] = c_{\text{ini}}$ .

↳ La concentration en ion hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  permet de trouver la valeur du pH de la solution grâce au

produit ionique de l'eau :  $K_e = \frac{[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{c^{\circ 2}}$  et il vient :  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{K_e \times c^\circ}{[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$ .

En prenant le logarithme de l'ensemble, on trouve :  $\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{c_{\text{ini}}}{c^\circ}\right)$ .

### 5.3. pH d'une solution tampon

---

• On appelle solution tampon, une solution dont le pH varie peu lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'acides ou de bases. Elles peuvent être fabriquées en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

• Lorsque l'on est en présence d'un mélange équimolaire,  $[A^-]_{(aq)} = [AH_{(aq)}]$  et la relation de Henderson-Hasselbalch se transforme :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{(aq),\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right) \text{ devient :}$$

$$pH = pK_a + \log(1) \text{ soit :}$$

$$pH = pK_a$$

**| Une solution tampon a un pH égal au  $pK_a$  du couple acide-base mis en jeu.**