

# **Chimie des solutions**

*Préparation à l'agrégation externe de physique-chimie (option physique)*

## ***Méthodes de calculs***

# 1 Généralités

Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution revient à résoudre un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues ( $n$  = nombre d'espèces chimiques).

Ces équations s'obtiennent grâce à :

- Concentrations initiales
- Constantes de réactions tabulées ( $K_A$  ;  $E^\circ$  ;  $K_S$  ;  $K_f$  ; ... )
- Bilans de matière (tableau d'avancement, conservation de la matière pour un élément donné)

Néanmoins, devant le grand nombre d'espèces chimiques présentes simultanément, il est nécessaire **de faire des hypothèses** : Quelle est LA ou LES réaction(s) qui fixe la concentration des espèces chimiques majoritaires ? Cette ou ces réaction(s) seront appelés la ou les **Réactions Prépondérantes**.

Grâce à ces hypothèses, les calculs se trouveront simplifiés. Une fois les valeurs de concentrations déterminées, **il ne faudra pas oublier de valider *a posteriori* ces hypothèses**, en vérifiant que la contribution des autres réactions est négligeable.

**Ce polycopié traite exclusivement des réactions acide-base et de la détermination des pH.** Néanmoins, la méthode de la Réaction Prépondérante, comme les autres types de calculs pourra, et sera utilisée dans tous les chapitres du cours de chimie des solutions (Complexation, précipitation, oxydoréduction)

## 2 Détermination de la ou les réactions prépondérantes

*Ce paragraphe est d'autant plus pertinent que l'énoncé de l'exercice fait apparaître un nombre important de réactions possibles (3 ou plus en comptant l'autoprotolyse de l'eau). Pour les cas plus simples, on pourra directement aller au paragraphe 3.*

Les premières étapes de la méthode consiste à évaluer les constantes d'équilibre de toutes les réactions possibles entre les espèces introduites.

### *a. Cas où une réaction est quantitative*

Si l'une des différentes réactions peut être considérée comme quantitative ( $K > 10^2$ ) : on considère qu'elle s'effectue, seule, et on établit un nouveau bilan de matière après cette réaction. On étudiera cette nouvelle distribution d'espèces comme une nouvelle solution, appelée « **solution équivalente** ». On se retrouvera alors dans le cas *b*.

### *b. La ou les R.P. ne sont pas quantitatives*

Dans les cas les plus courants, **la R.P. sera la réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée.**

En réalité, la R.P. n'est pas la réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée, **mais celle dont l'avancement sera le plus élevé.**

Il sera utile alors d'estimer grossièrement l'avancement des différentes réactions. Pour cela, on calculera l'avancement de chaque réaction comme si elle était seule en solution ( Dans le cas des réactions acido-basiques, voir le paragraphe 1.3 pour ces calculs)

**Ainsi une réaction sera considérée comme prépondérante si l'avancement estimé est 10 fois supérieur aux avancements estimés des autres réactions..**

### *Remarque générale sur la méthode de la Réaction Prépondérante :*

On peut trouver « gênant » le fait de valider *a posteriori* les hypothèses simplificatrices, en utilisant les résultats obtenus grâce à ces mêmes hypothèses.

Pourtant « ça marche », pour deux raisons :

- l'unicité de la réponse : comme il n'y a qu'une seule réponse possible, si on en trouve une qui vérifie toute les hypothèses, alors c'est la bonne.
- Le nombre de chiffres significatifs est limité (2 chiffres en général, pH donné avec 1 décimale) : les écarts entre les applications numériques avec et sans simplifications sont trop faibles pour apparaître numériquement.

Il n'en reste pas moins que **toute réponse à un calcul où les hypothèses ne seraient pas validées (a posteriori, donc) sera considérée comme incomplète.**

### 3 Calculs de pH : cas d'un acide ou d'une base, seul dans l'eau

L'objectif de ce paragraphe est de donner immédiatement les critères suffisant pour faire les bonnes hypothèses, afin de ne pas vous contraindre à « tâtonner » lors de la résolution de problèmes.

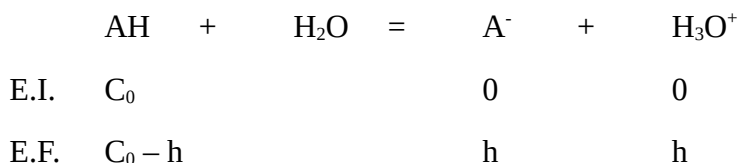
#### a. Acide fort ou base forte

**Acide Fort** : La réaction  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  est quantitative : **pH = pC<sub>0</sub>**

**Base Forte** : même raisonnement : on a  $pOH = pC_0$ , soit **pH = 14 – pC<sub>0</sub>**

Vérification : pour négliger l'autoprotolyse de l'eau on doit avoir **C<sub>0</sub> > 10<sup>-6,5</sup>**

#### b. Acide faible



- Avancement faible : on néglige h devant C<sub>0</sub>

on obtient  $K_A = \frac{h^2}{C_0}$  donc

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)$$

Hypothèse vérifiée si :

$$C_0 \geq 10 h, \text{ ou encore } pH \geq pC_0 + 1$$

En remplaçant pH par son expression, on en tire

$$pK_A - pC_0 \geq 2 \quad \Rightarrow \text{Condition pour l'approx. « avancement faible » : } h \ll C_0$$

- Avancement fort : l'acide est quasi totalement dissocié  $h \approx C_0$

On a immédiatement

$$pH = pC_0$$

Hypothèse vérifiée si

$[A^-] \geq 10 [AH]$  c'est à dire  $pH \geq pK_A + 1$

En remplaçant pH par son expression, on en tire

$pK_A - pC_0 \leq -1 \Rightarrow$  **Condition pour l'approx. « avancement fort » :  $h \approx C_0$**

- Avancement moyen

On ne peut pas faire d'hypothèse sur l'avancement. On doit donc repartir de l'expression du

$K_A$ :

$$K_A = \frac{h^2}{(C_0 - h)}$$

On a  $-1 \leq pK_A - pC_0 \leq 2$

**En Résumé :**

Valeur de $pK_A - pC_0$	Type d'avancement	Hypothèse	Calcul du pH
$pK_A - pC_0 \leq -1$	Avancement fort	$h \approx C_0$	$pH = pC_0$
$-1 \leq pK_A - pC_0 \leq 2$	Avancement moyen	Pas d'hypothèse	$K_A = \frac{h^2}{(C_0 - h)}$
$pK_A - pC_0 \geq 2$	Avancement faible	$h \ll C_0$	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)$

**Pour les bases faibles, on obtient de la même manière (avec  $K_B$ , pOH):**

Valeur de $pK_B - pC_0$	Type d'avancement	Hypothèse ( $\omega = [OH^-]$ )	Calcul du pOH ( $pOH = 14 - pH$ )
$pK_B - pC_0 \leq -1$	Avancement fort	$\omega \approx C_0$	$pOH = pC_0$
$-1 \leq pK_B - pC_0 \leq 2$	Avancement moyen	Pas d'hypothèse	$K_A = \frac{\omega^2}{(C_0 - \omega)}$
$pK_B - pC_0 \geq 2$	Avancement faible	$\omega \ll C_0$	$pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pC_0)$

## 4 Calculs de pH : Mélange d'acide (ou mélange de base)

On applique la méthode décrite au paragraphe 1.2, afin de déterminer la ou les R.P., puis on résout rigoureusement le problème. (idem pour mélange de base)

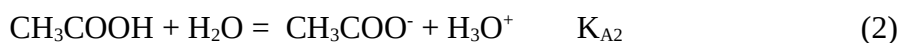
**Exercice d'application :**

On a un mélange d'acide chlorhydrique HCl (Acide fort,  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $pK_{A2} = 4,8$  ;  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de Phénol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $pK_{A3} = 9,6$  ;  $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Déterminer le pH.

**Solution :**

3 réactions possibles (on néglige d'emblée l'autoprotolyse de l'eau, compte tenu des concentrations élevées des réactifs):



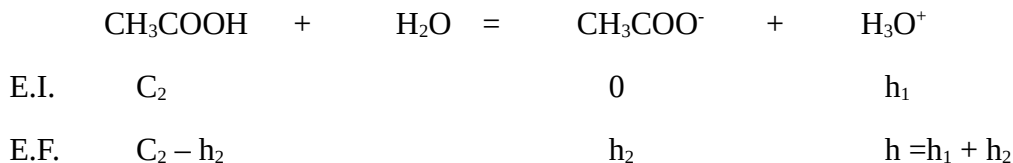
Si (1) était seule :  $h \approx C_1 = 10^{-3}$

Si (2) était seule : acide faible avec  $pK_{A2} - pC_2 > 2$  donc  $pH = \frac{1}{2}(pK_{A2} + pC_2)$  c'est à dire  $h = \sqrt{K_{A2}C_2} = 10^{-2,9}$

Si (3) était seule acide faible avec  $pK_{A3} - pC_3 > 2$  donc  $pH = \frac{1}{2}(pK_{A3} + pC_3)$  c'est à dire  $h = \sqrt{K_{A3}C_3} = 10^{-5,3}$

On peut donc négliger la troisième réaction, mais aucune des deux autres.

$h = h_1 + h_2$  et, comme (1) est quantitative, on a  $h_1 = C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



$$K_{A2} = \frac{h_2 \cdot h}{C_2 - h_2}$$

$$\text{avec } h_2 = h - C_1 : K_{A2} = \frac{(h - C_1) \cdot h}{C_2 - (h - C_1)} = \frac{(h - 10^{-3}) \cdot h}{10^{-1} + 10^{-3} - h}$$

On peut évidemment négliger  $10^{-3}$  devant  $10^{-1}$  :

$$K_{A_2} = \frac{(h - 10^{-3}) \cdot h}{10^{-1} - h}$$

Le solveur de la calculatrice donne :  $h = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  soit **pH = 2,7**

Vérification des hypothèses :

- Autoprotolyse de l'eau :  $\text{pH} \ll 6,5$  : autoprotolyse de l'eau **négligeable**

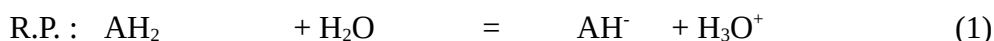
- Réaction (3) :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{A_3} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot h}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} \text{ ce qui revient, en écrivant } [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = h_3 \text{ et } [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = C_3 - h_3$$

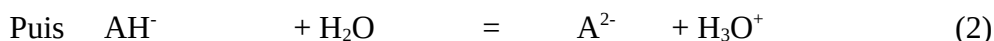
$$\hat{a} : \frac{K_{A_3}}{h} = \frac{h_3}{C_3 - h_3} \text{ soit } 10^{-6,9} = \frac{h_3}{10^{-1} - h_3} \text{ ce qui donne } h_3 \approx 10^{-7,9} \text{ N\u00e9gligeable}$$

## 5 pH d'un polyacide (ou d'une polybase)

On se limite à la première acidité, donc on se ramène à la situation du paragraphe 1.3.  
Puis on vérifie la contribution de la seconde acidité :



$$\begin{array}{ccc} C_0 & 0 & 0 \\ C_0 - h_1 & h_1 & h_1 \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} h_1 & 0 & h_1 \\ h_1 - h_2 & h_2 & h_1 + h_2 \end{array}$$

Pour négliger l'équation (2), il faut donc que  $h \approx h_1$  donc  $h_1 \leq 10 h_2 = 10 [\text{A}^{2-}]$  : autrement dit, il faut être que  $\text{pH} \leq \text{p}K_{A_2} - 1$

## 6 Mélanges d'acides et de bases

C'est ici que la méthode de la R.P. décrite dans le paragraphe 1.2 est la plus pertinente

**1<sup>ère</sup> étape** : faire d'abord toutes les réactions quantitatives, depuis celle qui a la plus grande constante jusqu'à celle qui a la plus faible. En déduire **la composition de la solution équivalente**

**2<sup>e</sup> étape** : On pourra se trouver dans les situations suivantes :

- Solution équivalente = mélange d'acides → retour au paragraphe 1.4

- Solution équivalente = mélange de bases → retour au paragraphe 1.4
- Solution équivalente = mélange de bases et d'acides → étape 3

**3° étape :** On détermine la ou les R.P., et on en déduit le pH

**Remarque :** Si dans la solution équivalente, on obtient des concentrations d'un acide AH et sa base conjuguée A<sup>-</sup>, alors on peut en déduire directement le pH grâce à l'expression du K<sub>A</sub> :

$$K_A = \frac{[A^-]h}{[AH]} \quad \text{donc} \quad pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

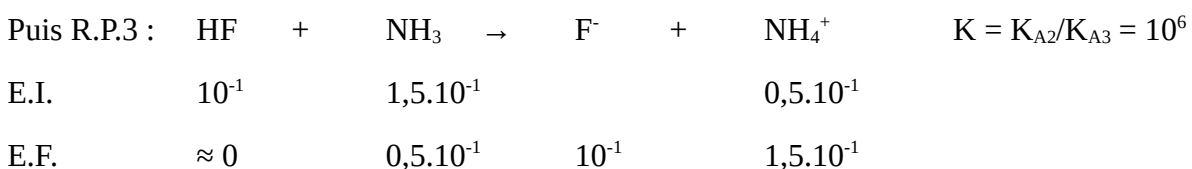
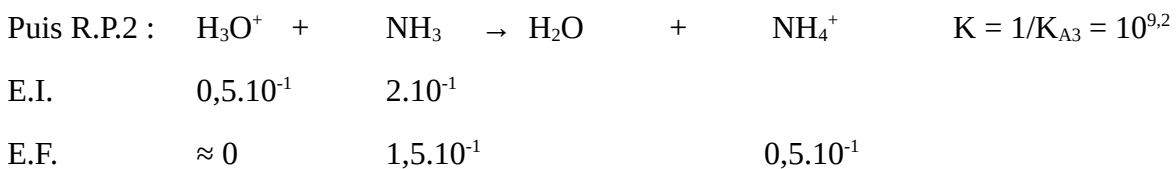
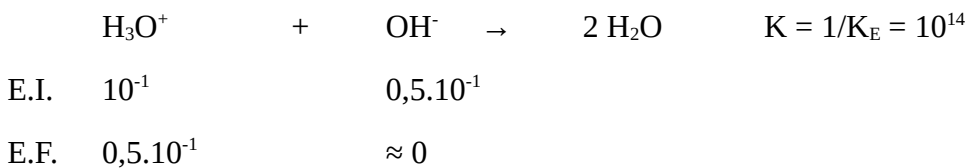
Il faudra néanmoins vérifier *a posteriori* que les autres réactions ne modifient pas significativement les concentrations de A<sup>-</sup> et de AH.

**Exercice d'application :**

Déterminer le pH du mélange constitué de : HCl (fort, C<sub>1</sub> = 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>), HF (pK<sub>A2</sub> (HF/F<sup>-</sup>) = 3,2 ; C<sub>2</sub> = 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>), NH<sub>3</sub> (pK<sub>A3</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) = 9,2 ; C<sub>3</sub> = 2.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>), NaOH (base forte, C<sub>4</sub> = 0,5.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

**Solution :**

R.P.1 : Acide le plus fort avec la base la plus forte :



La solution équivalente est donc constituée de :

$$[\text{NH}_3] = 0,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{NH}_4^+] = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{F}^-] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

### Réactions :



À condition que les équations de (2) à (6) ne modifient pas significativement les quantités de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ , on peut écrire :

$$pK_{A3} = \text{pH} - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{Donc } \text{pH} = 9,2 + \log \frac{0,5 \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \quad \mathbf{pH = 8,7}$$

### Vérification (a posteriori) du caractère négligeable des équations (2) à (6)

$$(2) : \text{ Suite à un bilan de matière on obtient } K = 10^{-6} = \frac{x(0,5 \cdot 10^{-1})}{1,5 \cdot 10^{-1}(10^{-1} - x)} \quad \text{donc } x \approx 10^{-7}$$

#### **avancement négligeable**

(3) : Ne change pas les quantités de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$

(4) : Compte tenu du pH, l'avancement  $x = \omega = 10^{-5,3}$  **avancement négligeable**

(5) : Compte tenu du pH, l'avancement  $x = h = 10^{-8,7}$  **avancement négligeable**

(6) : Ne change pas les quantités de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$

### **Hypothèses validées !**