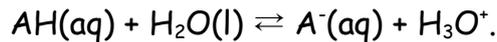


COMMENT PRÉVOIR LA VALEUR DU PH, DE x_f ET DE τ PAR UN CALCUL ?

L'équilibre entre un acide faible et l'eau est décrit par l'équation chimique suivante :



La constante d'équilibre correspondante s'écrit (avec $C^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1 pour le solvant, ici l'eau).

$$K_a = \text{valeur de } Q_{r,\text{éq}} \text{ pour les } []_{\text{éq}} : K_a = \frac{\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{C^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0}}{\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{C^0}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0 \times [\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Selon le tableau d'avancement,

État	Avancement	$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$						
		AH	+	H_2O	ou	A^-	+	H_3O^+
Initial (mol)	0	C.V		Excès		0		0
Final si réaction totale (mol)	x_m	$C.V - x_m = 0$		Excès		x_m		x_m
Final pour un équilibre (mol)	x_f	$C.V - x_f$		Excès		x_f		x_f

Expressions de $[\text{A}^-]_{\text{éq}}$ et de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ en fonction de l'avancement final x_f : la lecture des

colonnes correspondantes du tableau donne $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{A}^-,f}}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+,f}}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

Expression de $[\text{AH}]_{\text{éq}}$ en fonction de l'avancement final x_f : selon la colonne du tableau qui

correspond à AH, on a $[\text{AH}]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{AH},f}}{V} = \frac{C \times V - x_f}{V}$.

Lorsqu'on remplace dans la constante d'acidité : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0 \times [\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{C^0 \times \frac{C \times V - x_f}{V}}$ ce qui

donne $K_a = \frac{x_f^2}{C^0 \times V \times (C \times V - x_f)}$. Pour simplifier, utilisons un volume égal à 1 L (cela revient à

travailler avec des concentrations) et, comme $C^0 = 1 \text{ mol/L}$, on a l'équation : $K_a = \frac{x_f^2}{C - x_f}$.

Par exemple, pour l'acide méthanoïque dont $K_a = 1,58 \cdot 10^{-4}$, pour 1 L de solution et une

concentration de $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on a : $1,58 \cdot 10^{-4} = \frac{x_f^2}{1,0 \cdot 10^{-3} - x_f}$ d'où

$x_f^2 + 1,58 \cdot 10^{-4} \times x_f - 1,58 \cdot 10^{-7} = 0$. La solution de cette équation donne x_f , d'où l'on peut tirer la concentration en ions oxonium puis le pH.

On résout à l'aide du discriminant $\Delta \approx 6,60 \cdot 10^{-7}$ et on garde la racine positive : $x_f \approx 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

On en tire alors, comme $V = 1,0 \text{ L}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ puis

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0}\right) \approx -\log\left(\frac{3,3 \cdot 10^{-4}}{1}\right) \approx 3,5.$$

Il est plus élégant de traduire les expressions précédentes en fonction du taux d'avancement final : $x_f = \tau \times x_m$ avec $x_m = C \times V$ d'où $x_f = \tau \times C \times V$. Modifions alors l'expression de la constante d'acidité qui devient (à partir de l'expression précédente de K_a) :

$$K_a = \frac{x_f^2}{C^0 \times V \times (C \times V - x_f)} = \frac{\tau^2 \times C^2 \times V^2}{C^0 \times V \times (C \times V - \tau \times C \times V)}.$$

Dans la parenthèse du dénominateur, on peut

mettre en facteur le produit $C \cdot V$, d'où

$$K_a = \frac{\tau^2 \times C^2 \times V^2}{C^0 \times V \times (C \times V - \tau \times C \times V)} = \frac{\tau^2 \times C^2 \times V^2}{C^0 \times V^2 \times C \times (1 - \tau)} = \frac{\tau^2 \times C}{C^0 \times (1 - \tau)}$$

et ce rapport ne dépend pas

directement du volume de la solution, mais uniquement de la concentration C (et de K_a). Comme

$$C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}, \text{ il vient : } K_a = \frac{\tau^2 \times C}{1 - \tau}.$$

Avec les mêmes données que dans l'exemple précédent, on trouve $1,58 \cdot 10^{-4} = \frac{\tau^2 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{1 - \tau}$ d'où

l'équation $\tau^2 \times 1,0 \cdot 10^{-3} + 1,58 \cdot 10^{-4} \times \tau - 1,58 \cdot 10^{-4} = 0$ ou encore $\tau^2 + 1,58 \cdot 10^{-1} \times \tau - 1,58 \cdot 10^{-1} = 0$. La résolution donne τ , d'où l'on tire x_f puis la concentration en ions oxonium et le pH.

On trouve $\tau \approx 0,33$ d'où $x_f = 0,33 \times 1,0 \cdot 10^{-3} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ car on a pris $V = 1 \text{ L}$.

$$\text{On en déduit } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0}\right) \approx -\log\left(\frac{3,3 \cdot 10^{-4}}{1}\right) \approx 3,5.$$