

Constante de réaction

1. Définitions :

- Acide : espèce capable de céder un proton H^+ : $AH \rightarrow A^- + H^+$
- Base : espèce capable de capter un proton H^+ : $B + H^+ \rightarrow BH^+$
- Couple acide/base : formé de l'acide et de sa base conjugué : AH/A^- ou BH^+/B
- Définition du pH : $pH = -\text{Log} [H_3O^+]$
- Conséquence : concentration en ion oxonium d'une solution : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

2. Quotient de réaction :

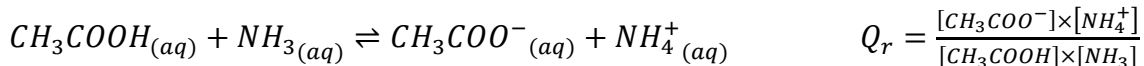
La thermodynamique chimique est une science qui permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques. Pour la réaction suivante, qui a lieu en solution aqueuse $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ la

thermodynamique définit le quotient de réaction : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

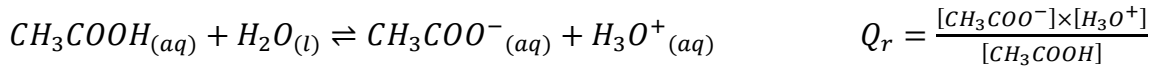
où les espèces A,B,C et D sont dissoutes dans la solution ; $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ sont les concentrations pour un avancement quelconque.

Exemples :

- Cas des réactions entre espèces dissoutes :



- Cas d'une réaction où le solvant est impliqué :



3. Constante d'équilibre :

La constante d'équilibre d'une réaction, notée K, associée à cette réaction est une grandeur sans dimension, caractéristique de cette réaction. Elle ne dépend que de la réaction et de la température. K correspond au quotient de réaction à l'équilibre lorsque l'avancement final est atteint :

$$K = Q_{r,f} = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

Si $K > 10^4$, on peut considérer la réaction comme totale.

Si $K < 10^{-4}$, on peut considérer la réaction comme très peu avancée (n'a pas lieu)

Si $10^{-4} < K < 10^4$, la réaction est dite limitée.

4. Produit ionique de l'eau :

Le produit ionique correspond à la constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



A 25°C, cette constante vaut $K_e = 10^{-14}$

ou bien $pK_e = 14$ avec $pK_e = -\text{Log} K_e$

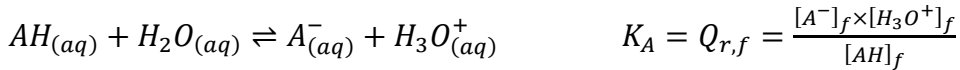
Conséquence : calculer le pH de l'eau à 25°C

Dans l'eau, $[H_3O^+]_f = [OH^-]_f$ d'où $K_e = [H_3O^+]_f^2$

soit $[H_3O^+]_f = \sqrt{K_e} = K_e^{\frac{1}{2}}$
avec $pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f$
on arrive à $pH = -\text{Log} \left(K_e^{\frac{1}{2}} \right) = -\frac{1}{2} \text{Log} K_e = \frac{pK_e}{2}$
A.N. $pH = \frac{14}{2} = 7$

5. Constante d'acidité K_A et pK_A

On appelle constante d'acidité K_A , la constante de la réaction d'un acide avec l'eau :



Le pK_A du couple AH/A^- correspond alors à $pK_A = -\text{Log} K_A$

Calcul d'une constante d'acidité à partir du pH d'une solution aqueuse

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque, C_6H_5COOH noté AH , de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH de la solution : $pH = 3,7$

Calculer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide et l'eau.

- Réaction de l'acide avec l'eau : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- Expression de la constante d'équilibre : $K_A = Q_{r,f} = \frac{[C_6H_5COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[C_6H_5COOH]_f}$
- Tableau d'avancement :

	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
0	$C.V$		0	0
x	$C.V - x$		x	x
x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

Calcul de x_f : $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V$

- Calcul des concentrations des différentes espèces chimiques :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-pH}$$

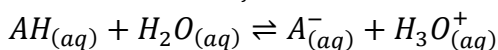
$$[C_6H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f = 10^{-pH}$$

$$[C_6H_5COOH]_f = \frac{C.V - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - 10^{-pH}$$

- $K_A = \frac{10^{-pH} \times 10^{-pH}}{C - 10^{-pH}} = \frac{10^{-2pH}}{C - 10^{-pH}}$ A.N. $K_A = \frac{10^{-2 \times 3,7}}{1,0 \times 10^{-3} - 10^{-3,7}} = 4,97 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
 $K_A < 10^{-4}$ la réaction est très peu avancée.
- $pK_A = -\text{Log} K_A$ A.N. $pK_A = 4,3$

Diagramme de prédominance :

Soit $K_A = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide avec l'eau :

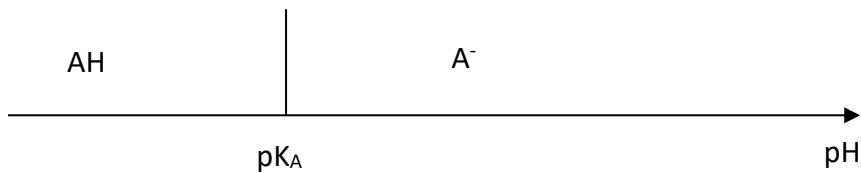


On peut également écrire : $\frac{K_A}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ soit $\frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

ou encore $10^{-pK_A + pH} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

Dans une solution où $\text{pH} < \text{p}K_A$, alors $10^{-\text{p}K_A + \text{pH}} < 1$ donc $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 1$ A^- est l'espèce minoritaire.
 Dans une solution où $\text{pH} > \text{p}K_A$, alors $10^{-\text{p}K_A + \text{pH}} > 1$ donc $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 1$ A^- est l'espèce majoritaire.
 Dans une solution où $\text{pH} = \text{p}K_A$, alors $10^{-\text{p}K_A + \text{pH}} = 1$ donc $[A^-]_f = [AH]_f$

A partir de ces informations, on peut tracer le diagramme de prédominance du couple AH/A^- :



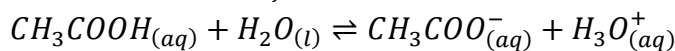
6. Constante d'acidité d'une réaction acido-basique :

Exemple : on donne :

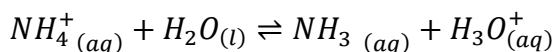
- pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- : $\text{p}K_{A1} = 4,78$
- pour le couple NH_4^+/NH_3 : $\text{p}K_{A2} = 9,25$

- a. Donner l'expression K_{A1} et K_{A2} des constantes d'acidité associées à chaque couple.
- b. Ecrire la réaction entre l'acide acétique et l'ammoniac.
Donner l'expression de la constante K de la réaction écrite.
- c. Exprimer K en fonction de K_{A1} et K_{A2} , puis en fonction de $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$
Calculer la valeur de K et conclure quant à l'avancement de cette réaction.

a. $K_{A1} = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$ associée à la réaction :



$K_{A2} = \frac{[NH_3]_f \times [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$ associée à la réaction :



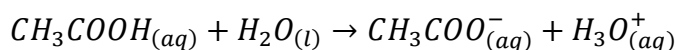
b. $CH_3COOH_{(aq)} + NH_3_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f \times [NH_3]_f}$$

c. $K = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [H_3O^+]_f \times [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f \times [NH_3]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{A1}}}{10^{-\text{p}K_{A2}}} = 10^{-\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}$

A.N. $K = 10^{-4,78 + 9,25} = 10^{4,47} = 2,95 \times 10^4$

$K > 10^4$ la réaction est considérée comme totale !



Généralisation :

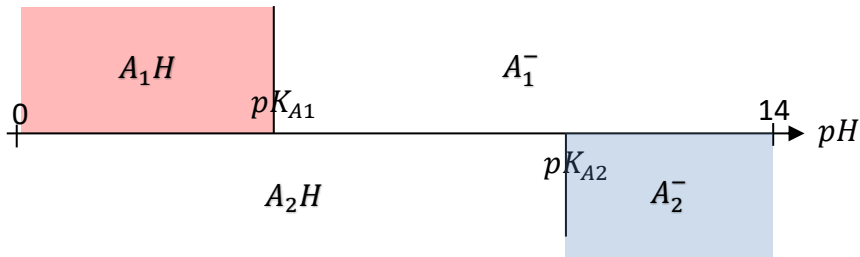
Soient 2 couples acido-basique A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , dont les $\text{p}K_A$ sont respectivement notés $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$.

On s'intéresse à la réaction entre A_1H et A_2^- : $A_1H_{(aq)} + A_2^-_{(aq)} \rightleftharpoons A_1^-_{(aq)} + A_2H_{(aq)}$

dont la constante est :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}}$$

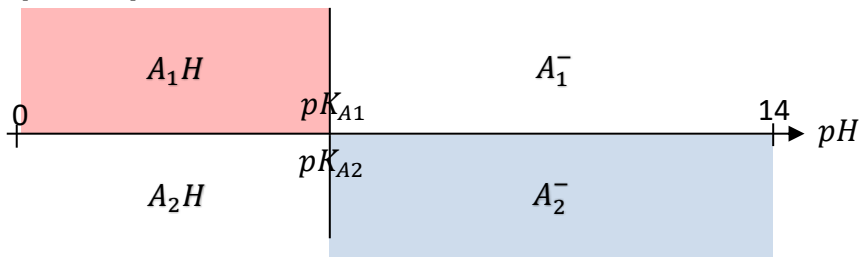
- Si $\text{p}K_{A1} < \text{p}K_{A2}$:



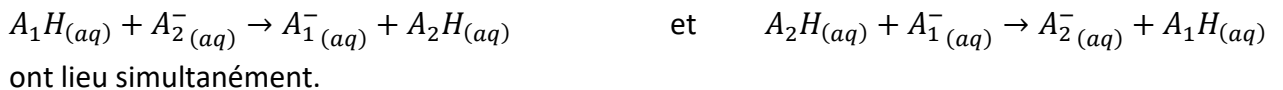
L'acide et la base mis en présence ont des domaines de prédominance disjoints. Il n'existe pas de solution où ces espèces peuvent coexister. Le système évolue dans le sens direct, pour produire des A_1^- et des A_2H .

- Si $pK_{A2} > pK_{A1} + 4$, alors $K > 10^4$: la réaction qui a lieu peut être considérée comme totale
- Si $pK_{A1} < pK_{A2} < pK_{A1} + 4$, alors $1 < K < 10^4$: la réaction conduit à un équilibre chimique

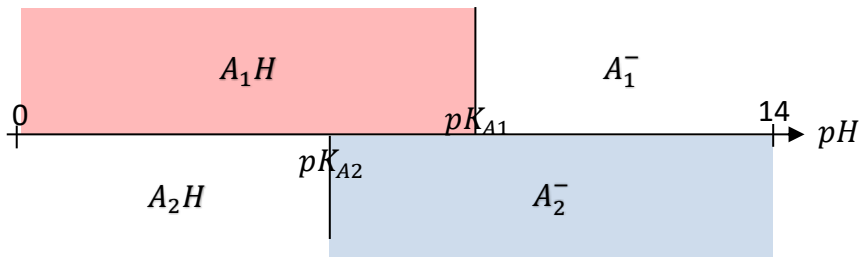
- Si $pK_{A1} = pK_{A2}$ ce qui implique $K = 1$



Le système n'évolue pas en apparence car les réactions



- Si $pK_{A1} > pK_{A2}$ ce qui implique $0 < K < 1$



L'acide et la base mis en présence ont des parties communes de domaines de prédominance. Ces espèces peuvent donc coexister. Le système évolue peu, on dit qu'il est « peu déplacé » dans le sens direct.

Si $pK_{A2} < pK_{A1} - 4$, alors $K > 10^{-4}$: on peut considérer que la réaction n'a pas lieu. Le système, n'évolue pas.

Calcul du pH d'une solution

Méthode de la réaction prépondérante (ou méthode inductive)

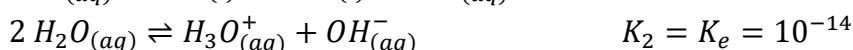
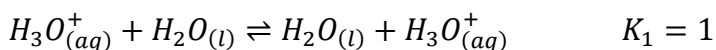
- Lorsque l'on mélange des réactifs en solution, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu et donner lorsque l'on atteint l'équilibre une composition très différente de la composition initiale.
- La méthode de la réaction prépondérante (R.P.) consiste à ne prendre en compte que les réactions dont l'avancement est conséquent, et à négliger les autres réactions qui modifient très peu la composition à l'équilibre.
- La réaction prépondérante à prendre en compte est celle qui fait intervenir les réactifs majoritaires et dont la constante d'équilibre est la plus grande. (Une réaction entre réactifs minoritaires, même totale, ne peut avoir qu'un avancement négligeable).
- L'avancement de la réaction prépondérante se calcule grâce à sa constante d'équilibre. Cet avancement permet de calculer les concentrations de toutes les espèces figurant dans la R.P.
- Les concentrations des autres espèces en solution se calculent en utilisant les constantes d'équilibre de ces réactions secondaires.
- Il faut s'assurer à la fin que les espèces majoritaires nouvelles ne réagissent pas significativement entre elles suivant une nouvelle réaction prépondérante, sinon il faut continuer le calcul...

1. Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

Rappel : la concentration C correspond au nombre de mole d'acide chlorhydrique qu'on a dissoute pour fabriquer 1L de solution.

On donne pour le couple H_3O^+ / H_2O : $pK_A = 0$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la dissolution : H_3O^+ et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 car $K_e \ll K$
La réaction prépondérante laisse le milieu invariant puisque $K = 1$

- Calcul des concentrations finales :

$$\text{On a donc } [H_3O^+]_f = [H_3O^+]_0 = C$$

$$\text{D'où } pH = -\text{Log } C \quad \text{A.N. } pH = 2,0$$

- Vérification :

On calcule $[OH^-]$ en utilisant l'autoprotolyse de l'eau : à partir du produit ionique de l'eau

$$[OH^-]_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} \quad \text{A.N. } [OH^-] = 10^{-10} mol.L^{-1}$$

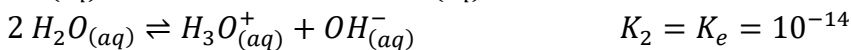
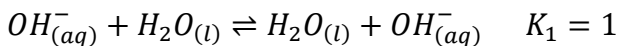
On constate que OH^- est resté ultraminoritaire et ne peut participer à une réaction nouvelle prépondérante

2. Calculer le pH d'une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

On donne pour le couple H_2O / OH^- : $pK_A = 14$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la dissolution : OH^- et H_2O

- Liste des réactions possibles et constantes d'équilibre associées :



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 car $K_e \ll K$
La réaction prépondérante laisse le milieu invariant puisque $K = 1$

- Calcul des concentrations finales :

$$\text{On a donc } [OH^-]_f = [OH^-]_0 = C$$

$$\text{Avec le produit ionique de l'eau : } [H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[OH^-]_f} = \frac{K_e}{C}$$

$$\text{D'où } pH = -\text{Log} \frac{K_e}{C} = -\text{Log} K_e + \text{Log} C$$

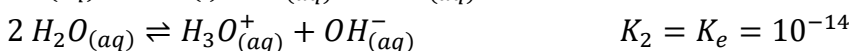
$$\text{soit } pH = 14 + \text{Log} C \quad \text{A.N. } pH = 14 - 2 = 12$$

- Vérification :

H_3O^+ formés restent ultraminoritaires ($10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$) et ne peut participer à une nouvelle réaction prépondérante.

3. Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ On donne pour le couple acide éthanoïque/ ion éthanoate noté AH/A^- : $pK_A = 4,78$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la dissolution : AH et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 car $\frac{K_A}{K_e} > 10^4$
- Calcul des concentrations finales à partir d'un tableau d'avancement :

	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
$x = x_f$	$C.V - x_f$		x_f	x_f

Relation entre la constante d'équilibre et l'avancement final :

$$K_A = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{C - \frac{x_f}{V}} = \frac{h^2}{C-h} \quad \text{avec } h = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\text{D'où l'équation : } h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C = 0$$

Détermination de $\left(\frac{x_f}{V}\right)$: on cherche les solutions de l'équation du second degré

$$\Delta = K_A^2 + 4K_A \cdot C$$

$$h = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A \cdot C}}{2} \text{ est la seule solution ayant un sens « chimique » (l'autre solution est négative)}$$

$$\text{A.N. } h = 3,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a donc :

$$[H_3O^+]_f = [A^-]_f = h \quad \text{A.N. } [H_3O^+]_f = [A^-]_f = 3,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_f = C - h \quad \text{A.N. } [AH]_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Aucune nouvelle espèce majoritaire n'est apparu car la réaction est restée très peu avancée.

Aucune nouvelle réaction prépondérante n'est à envisager.

- Calcul du pH :

$$\text{D'où } pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f \quad \text{A.N. } pH = 3,4$$

- Calcul de $[OH^-]$ en utilisant l'autoprotolyse de l'eau : à partir du produit ionique de l'eau

$$[OH^-]_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} \quad \text{A.N.} \quad [OH^-] = 6,3 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

On constate que OH^- est resté ultraminoritaire et ne peut participer à une réaction nouvelle prépondérante

- Simplification possible : en remarquant dès le départ que la réaction prépondérante était très peu avancée ($K_1 < 10^{-4}$), on aurait pu envisager le tableau suivant :

	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
$x = x_f$	$C.V - x_f \approx C.V$		x_f	x_f

Relation entre la constante d'équilibre et l'avancement final :

$$K_A = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \approx \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{c} = \frac{h^2}{c}$$

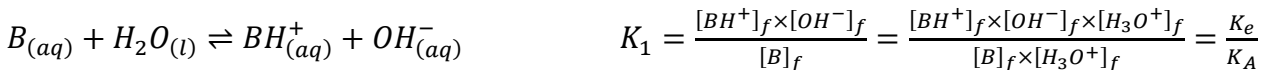
D'où l'équation : $h^2 = K_A \cdot C$ soit $h = \sqrt{K_A \cdot C}$ A.N. $h = 4,07 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On arrive à : $pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f$ A.N. $pH = 3,39 = 3,4$

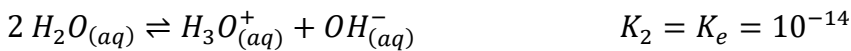
4. Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On donne pour le couple NH_4^+/NH_3 noté BH^+/B : $pK_A = 9,2$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la dissolution : B et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



A.N. $K_1 = 10^{-14+9,2} = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5}$



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 car $\frac{K_1}{K_e} > 10^4$
- Calcul des concentrations finales à partir d'un tableau d'avancement :

	$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
$x = x_f$	$C.V - x_f \approx C.V$ car $K_1 < 10^{-4}$		x_f	x_f

Relation entre la constante d'équilibre et l'avancement final :

$$K_1 = \frac{[BH^+]_f \times [OH^-]_f}{[B]_f} \approx \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{c} = \frac{(oh)^2}{c} \quad \text{avec } oh = [OH^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

D'où l'équation : $oh^2 = K_1 \cdot C$ soit $oh = \sqrt{K_1 \cdot C}$ A.N. $oh = 3,98 \times 10^{-4}$

d'où $[OH^-] = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Aucune nouvelle espèce majoritaire n'apparait. Pas de nouvelle réaction prépondérante à ce stade.

- Calcul du pH : on utilise l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

$$[H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[OH^-]_f} \quad \text{A.N.} \quad [H_3O^+]_f = \frac{10^{-14}}{3,98 \times 10^{-4}} = 2,51 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette espèce reste ultraminoritaire ; pas de nouvelle réaction prépondérante à envisager.

$pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f$ A.N. $pH = 10,6$

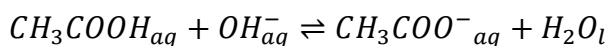
5. On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanóïque de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution de soude de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH du mélange dont le volume sera considéré égale à $V = V_1 + V_2$.

On donne : $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,78$

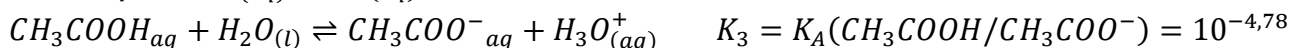
$pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , OH^- et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \times [\text{OH}^-]_f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \times [\text{OH}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{-pK_A + pK_e}$$

A.N. $K_1 = 10^{-4,78+14} = 10^{9,22} = 1,66 \times 10^9$



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 ($\frac{K_1}{K_2} \gg 10^4$ et $\frac{K_1}{K_3} \gg 10^4$)

On remarque que $K_1 \gg 1$: cette réaction est totale !

- Tableau d'avancement :

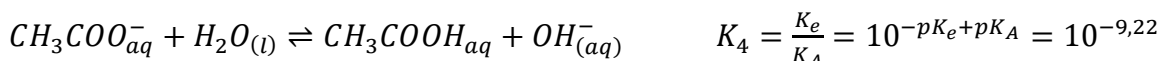
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{aq} + \text{OH}^-_{aq} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{aq} + \text{H}_2\text{O}_l$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	0	
x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_{max}$	$C_2 \cdot V_2 - x_{max}$	x_{max}	

$x_{max} = C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ d'où le tableau :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{aq} + \text{OH}^-_{aq} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{aq} + \text{H}_2\text{O}_l$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_1 \cdot V_1$	0	
x_f	0	0	$C_1 \cdot V_1$	

- Nouvelles espèces prépondérantes en solution : CH_3COO^- et H_2O

Nouveaux équilibres :



- Nouvelle réaction prépondérante : réaction 4 car $\frac{K_4}{K_e} > 10^4$

- Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{aq} + \text{OH}^-_{(aq)}$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$		0	0
x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f \approx C_1 \cdot V_1$ Car $K_4 < 10^{-4}$		x_f	x_f

$$K_4 = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V}} = \frac{oh^2}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V}} \quad \text{d'où} \quad oh = \sqrt{K_4 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V}} \quad \text{soit} \quad [\text{OH}^-]_f = \sqrt{\frac{K_e \cdot C_1 \cdot V_1}{K_A}}$$

A.N. $[\text{OH}^-]_f = 1,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

- Calcul du pH : on utilise l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]_f} \quad \text{A.N.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{10^{-14}}{1,74 \times 10^{-6}} = 5,76 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette espèce reste ultraminoritaire ; pas de nouvelle réaction prépondérante à envisager.

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f \quad \text{A.N.} \quad pH = 8,24$$

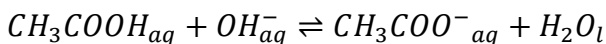
6. On mélange $V_1 = 11 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution de soude de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH du mélange dont le volume sera considéré égale à $V = V_1 + V_2$.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,78$

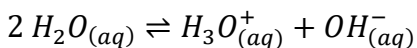
$$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , OH^- et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :

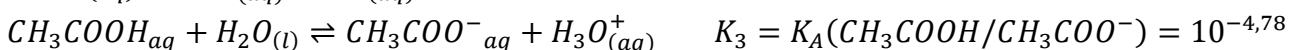


$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \times [OH^-]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f \times [OH^-]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{-pK_A + pK_e}$$

A.N. $K_1 = 10^{-4,78+14} = 10^{9,22} = 1,66 \times 10^9$



$$K_2 = K_e = 10^{-14}$$



- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 ($\frac{K_1}{K_2} \gg 10^4$ et $\frac{K_1}{K_3} \gg 10^4$)

On remarque que $K_1 \gg 1$: cette réaction est totale !

- Tableau d'avancement :

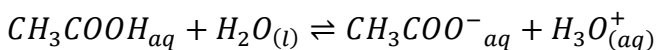
	$CH_3COOH_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow CH_3COO^-_{aq} + H_2O_l$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	0	
x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_{max}$	$C_2 \cdot V_2 - x_{max}$	x_{max}	

$x_{max} = C_2 \cdot V_2$ d'où le tableau :

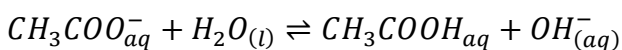
	$CH_3COOH_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow CH_3COO^-_{aq} + H_2O_l$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_1 \cdot V_1$	0	
x_f	$C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2$ $1,0 \times 10^{-5}$	0	$C_1 \cdot V_1$ $1,0 \times 10^{-4}$	

- Nouvelles espèces prépondérantes en solution : CH_3COO^- , CH_3COOH et H_2O

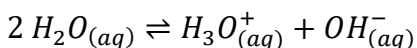
Nouveaux équilibres :



$$K_3 = K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 10^{-4,78}$$



$$K_4 = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-pK_e + pK_A} = 10^{-9,22}$$



$$K_2 = K_e = 10^{-14}$$

- Nouvelle réaction prépondérante : réaction 3 car $\frac{K_3}{K_{4,e}} > 10^4$

- Tableau d'avancement :

	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$			
$x = 0$	$1,0 \times 10^{-5}$		$1,0 \times 10^{-4}$	0
x_f	$1,0 \times 10^{-5} - x_f$		$1,0 \times 10^{-4} + x_f$	x_f

$$K_3 = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{1,0 \times 10^{-4} + x_f}{V}}{\frac{1,0 \times 10^{-5} - x_f}{V}} = \frac{h \times \left(h + \frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} \right)}{\frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} - h} \quad \text{où} \quad h = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$K_3 \times \frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} - K_3 \times h = \frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} \times h + h^2$$

$$h^2 + h \times \left(K_3 + \frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} \right) - K_3 \times \frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} = 0$$

$$h^2 + 4,78 \times 10^{-3} \times h - 7,9 \times 10^{-9} = 0$$

Solution de l'équation : $h = 1,65 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $[H_3O^+]_f = 1,65 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Calcul du pH :

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f \quad \text{A.N.} \quad pH = 5,78$$

Ou bien :

- Nouvelle réaction prépondérante : réaction 4 car $\frac{K_4}{K_e} > 10^4$
- Tableau d'avancement :

	$CH_3COO^-_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{aq} + OH^-_{(aq)}$		
$x = 0$	$1,0 \times 10^{-4}$		$1,0 \times 10^{-5}$
x_f	$1,0 \times 10^{-4} - x_f$		$1,0 \times 10^{-5} + x_f$

$$K_4 = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{1,0 \times 10^{-5} + x_f}{V}}{\frac{1,0 \times 10^{-4} - x_f}{V}} = \frac{oh \times \left(\frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} + oh \right)}{\frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} - oh} \quad \text{avec} \quad oh = [OH^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$K_4 \times \frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} - K_4 \times oh = \frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} \times oh + oh^2$$

$$oh^2 + oh \times \left(K_4 + \frac{1,0 \times 10^{-5}}{V} \right) - K_4 \times \frac{1,0 \times 10^{-4}}{V} = 0$$

- $oh^2 + 4,76 \times 10^{-4} \times oh - 2,87 \times 10^{-12} = 0$

Solution de l'équation : $oh = 6,03 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $[OH^-]_f = 6,03 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

- Calcul du pH : on utilise l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

$$[H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[OH^-]_f} \quad \text{A.N.} \quad [H_3O^+]_f = \frac{10^{-14}}{6,03 \times 10^{-9}} = 1,66 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

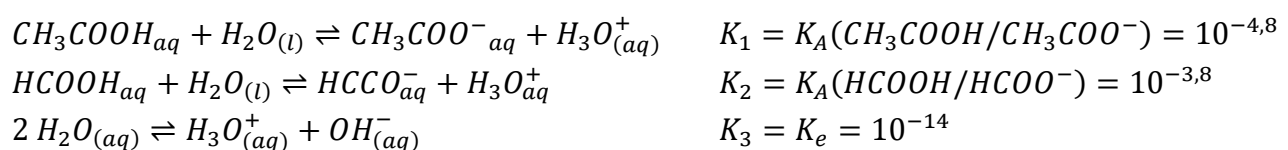
Cette espèce reste ultraminoritaire ; pas de nouvelle réaction prépondérante à envisager.

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+]_f \quad \text{A.N.} \quad pH = 5,78$$

7. Calculer le pH d'un mélange de $V = 10 \text{ mL}$ d'acide acétique de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V = 10,0 \text{ mL}$ d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
 $pK'_A(HCOOH/HCOO^-) = 3,8$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , $HCOOH$ et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



- Il y a deux réactions simultanées : $\frac{K_2}{K_1} \gg 10^{-4}$

- Tableaux d'avancement :

	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$		
$x = 0$	$C.V$		0

x_f	$C.V - x_f \approx C.V$ Car $K_1 < 10^{-4}$		x_f	x_f
-------	--	--	-------	-------

	$HCOOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCCO_{aq}^- + H_3O_{aq}^+$			
$x = 0$	$C_2.V_2$		0	0
x_f	$C.V - x_f' \approx C.V$ Car $K_2 \approx 10^{-4}$		x_f'	x_f'

Bilan de matière :

	CH_3COOH	$HCOOH$	CH_3COO^-	$HCOO^-$	H_3O^+
Etat final	$C.V$	$C.V$	x_f	x_f'	$x_f + x_f'$

$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{\frac{x_f}{2V} \times \frac{x_f + x_f'}{2V}}{\frac{C.V}{2V}} = \frac{\frac{x_f}{2V} \times h}{\frac{C}{2}} = \frac{x_f \times h}{C.V} \quad \text{avec } h = [H_3O^+]_f = \frac{x_f + x_f'}{2V}$$

$$K_2 = \frac{[HCOO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{\frac{x_f'}{2V} \times \frac{x_f + x_f'}{2V}}{\frac{C.V}{2V}} = \frac{\frac{x_f'}{2V} \times h}{\frac{C}{2}} = \frac{x_f' \times h}{C.V}$$

Il s'agit de résoudre ce système à deux inconnues (x_f et x_f') :

Calculons : $\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_f}{x_f'}$ d'où $x_f = \frac{K_1}{K_2} \cdot x_f'$

Par ailleurs, d'après $h = \frac{x_f + x_f'}{2V}$ $x_f = h \cdot 2V - x_f'$

Et donc : $\frac{K_1}{K_2} \cdot x_f' = h \cdot 2V - x_f'$

Soit $x_f' = \frac{2h.V}{1 + \frac{K_1}{K_2}}$

En remplaçant dans K_2 :

$$K_2 = \frac{2h^2}{C \cdot \left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right)} \quad \text{d'où } h = \sqrt{K_2 \cdot \left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right) \cdot \frac{C}{2}}$$

A.N. $h = \sqrt{10^{-3,8} \times \left(1 + \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,8}}\right) \left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{2}\right)} = 9,34 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit : $[H_3O^+]_f = 9,34 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

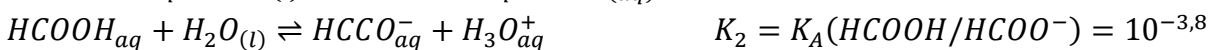
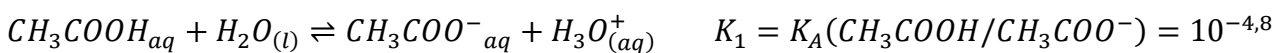
d'où $pH = 3,03$

8. Calculer le pH d'un mélange de $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'acide acétique de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ d'acide méthanoïque de concentration $C_2 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

$$pK'_A\left(\frac{HCOOH}{HCOO^-}\right) = 3,8$$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , $HCOOH$ et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



- Il y a deux réactions simultanées : $\frac{K_2}{K_1} \gg 10^{-4}$
- Tableaux d'avancement :

	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$			
$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$		0	0
x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f \approx C_1 \cdot V_1$ Car $K_1 < 10^{-4}$		x_f	x_f

	$HCOOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCOO^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$			
$x = 0$	$C_2 \cdot V_2$		0	0
x_f	$C_2 \cdot V_2 - x_f' \approx C_2 \cdot V_2$ Car $K_2 \approx 10^{-4}$		x_f'	x_f'

Bilan de matière :

	CH_3COOH	$HCOOH$	CH_3COO^-	$HCOO^-$	H_3O^+
Etat final	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	x_f	x_f'	$x_f + x_f'$

$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f + x_f'}{V}}{\frac{C_1 \cdot V_1}{V}} = \frac{x_f \times h}{C_1 \cdot V_1} \quad \text{avec } h = [H_3O^+]_f = \frac{x_f + x_f'}{V}$$

$$K_2 = \frac{[HCOO^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{\frac{x_f'}{V} \times \frac{x_f + x_f'}{V}}{\frac{C_2 \cdot V_2}{V}} = \frac{x_f' \times h}{C_2 \cdot V_2}$$

Il s'agit de résoudre ce système à deux inconnues (x_f et x_f') :

Calculons : $\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_f}{x_f'} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1}$ d'où $x_f = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \cdot x_f'$

Par ailleurs $x_f = h \cdot V - x_f'$

Et donc : $\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1} \cdot x_f' = h \cdot V - x_f'$

Soit $x_f' = \frac{h \cdot V}{1 + \frac{K_1 \cdot C_2 \cdot V_2}{K_2 \cdot C_1 \cdot V_1}}$

En remplaçant dans K_2 :

$$K_2 = \frac{h^2 \cdot V}{\left(1 + \frac{K_1 \cdot C_2 \cdot V_2}{K_2 \cdot C_1 \cdot V_1}\right) \cdot C_2 \cdot V_2} \quad \text{d'où } h = \sqrt{K_2 \cdot \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1}\right) \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V}}$$

A.N. $h = \sqrt{10^{-3,8} \times \left(1 + 10^{-1} \times \frac{3,0 \times 10^{-2} \times 5}{1,0 \times 10^{-2} \times 10}\right) \times \left(\frac{3,0 \times 10^{-2} \times 5}{15}\right)} = 1,35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On en déduit : $[H_3O^+]_f = 1,35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

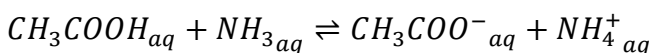
d'où $pH = 2,9$

9. On mélange $V = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanóïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec $V = 10 \text{ mL}$ de solution d'ammoniac de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

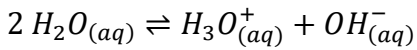
$pK_A'(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , OH^- et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :

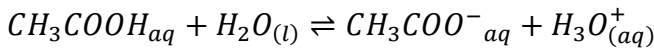


$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f \times [NH_3]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f \times [NH_4^+]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f \times [NH_3]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{K_A}{K_A'} = 10^{-pK_A + pK_A'}$$

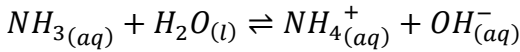
A.N. $K_1 = 10^{-4,8+9,2} = 10^{4,42} = 2,51 \times 10^4$



$$K_2 = K_e = 10^{-14}$$



$$K_3 = K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 10^{-4,8}$$



$$K_4 = \frac{[BH^+]_f \times [OH^-]_f}{[B]_f} = \frac{[BH^+]_f \times [OH^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[B]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{K_e}{K_A}$$

$$\text{A.N. } K_4 = 10^{-14+9,8} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$$

- Choix de la réaction prépondérante : réaction 1 ($\frac{K_1}{K_2} \gg 10^4$, $\frac{K_1}{K_3} \gg 10^4$ et $\frac{K_1}{K_4} \gg 10^4$)

On remarque que $K_1 \gg 1$: cette réaction est totale !

- Tableau d'avancement :

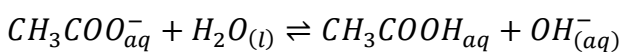
	$CH_3COOH_{aq} + NH_3_{aq} \rightarrow CH_3COO^-_{aq} + NH_4^+_{aq}$			
$x = 0$	$C.V$	$C.V$	0	0
x_f	$C.V - x_{max}$	$C.V - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

$x_{max} = C.V$ d'où le tableau :

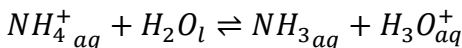
	$CH_3COOH_{aq} + NH_3_{aq} \rightarrow CH_3COO^-_{aq} + NH_4^+_{aq}$			
$x = 0$	$C.V$	$C.V$	0	0
x_f	0	0	$C.V$	$C.V$

- Nouvelles espèces prépondérantes en solution : CH_3COO^- , NH_4^+ et H_2O

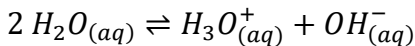
Nouveaux équilibres :



$$K_5 = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-pK_e + pK_A} = 10^{-9,2}$$



$$K_6 = K'_A = 10^{-9,2}$$



$$K_2 = K_e = 10^{-14}$$

Les 3 réactions sont simultanées :

- Tableaux d'avancement :

	$CH_3COO^-_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{aq} + OH^-_{(aq)}$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
x_f	$C.V - x_f \approx C.V$ Car $K_4 < 10^{-4}$		x_f	x_f

	$NH_4^+_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_3_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
x_f	$C.V - x'_f \approx C.V$ Car $K_4 < 10^{-4}$		x'_f	x'_f

Bilan de matière :

	CH_3COO^-	NH_4^+	CH_3COOH	NH_3	OH^-	H_3O^+
Etat final	$C.V - x_f$	$C.V - x'_f$	x_f	x'_f	x_f	x'_f

$$K_5 = \frac{[CH_3COOH]_f \times [OH^-]_f}{[CH_3COO^-]_f} = \frac{\frac{x_f}{2V} \times \frac{x_f}{2V}}{\frac{C.V}{2V}} = \frac{2oh^2}{c}$$

$$\text{avec } oh = [OH^-]_f = \frac{x_f}{2V}$$

$$K_6 = \frac{[NH_3]_f \times [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{\frac{x'_f}{2V} \times \frac{x'_f}{2V}}{\frac{C.V}{2V}} = \frac{2h^2}{c}$$

$$\text{avec } h = [H_3O^+]_f = \frac{x'_f}{2V}$$

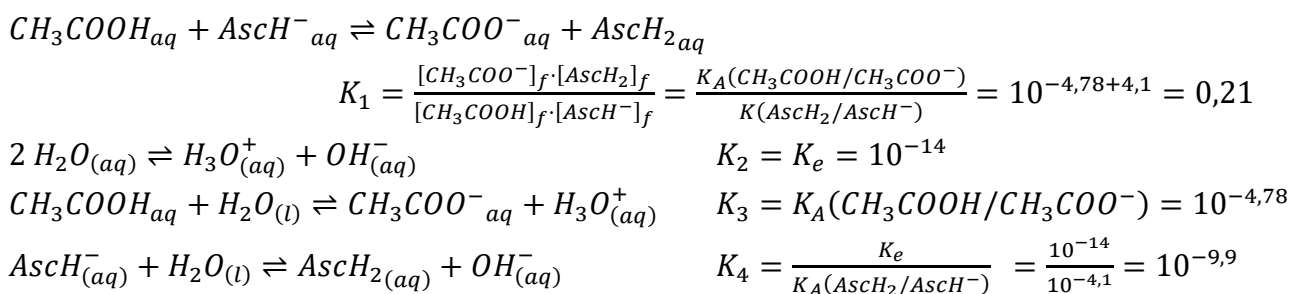
D'où $oh = \sqrt{\frac{K_5 \cdot C}{2}}$ On a donc A.N. $oh = 1,78 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$
 A.N. $[OH^-]_f = 1,78 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$
 et $h = \sqrt{\frac{K_6 \cdot C}{2}}$ A.N. $[H_3O^+]_f = 1,78 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$

On a $[H_3O^+]_f = [OH^-]_f$: la solution est donc neutre et $pH = 7,0$

Remarque : les concentrations, bien qu'égaies, ne sont pas les bonnes parce que leur produit n'est pas égales à 10^{-14} . Elles sont cependant égales, et régulée par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

10. On considère la réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'ion ascorbate noté $AsCH^-$.
 A 298K, on mélange 0,10mol d'acide éthanoïque et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ascorbate de sodium. Le volume de la solution aqueuse obtenue est $V=1,0L$. Calculer le pH de la solution obtenue.
 On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,78$ $pK_A(AsCH_2/AsCH^-) = 4,10$

- Liste des espèces acido-basiques majoritaires au départ de la réaction : CH_3COOH , $AsCH^-$ et H_2O
- Liste des réactions réaction possibles à partir des espèces majoritaires et constantes d'équilibre associées :



- Choix de la réaction prépondérante : La réaction prépondérante est la réaction 1 car $\frac{K_1}{K_{2,3,4}} > 10^4$
- Calcul des concentrations : Tableau d'avancement :

	$CH_3COOH_{aq} + AsCH^-_{aq} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + AsCH_{2aq}$			
$x = 0$	0,10	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
x_f	$0,10 - x_f$	$1,0 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[CH_3COO^-]_f \cdot [AsCH_2]_f}{[CH_3COOH]_f \cdot [AsCH^-]_f} = \frac{x_f^2}{(0,10-x_f) \cdot (1,0 \cdot 10^{-3}-x_f)} = 0,21$$

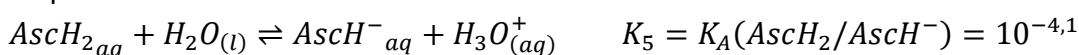
Ce qui s'écrit : $0,79x_f^2 + 2,1 \cdot 10^{-2}x_f - 2,1 \cdot 10^{-5} = 0$

La solution « chimique » de cette équation est $x_f = 9,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Système à l'équilibre.

	$CH_3COOH_{aq} + AsCH^-_{aq} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + AsCH_{2aq}$			
$x = 0$	0,10	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
x_f	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$

- On note l'apparition d'une nouvelle espèce qui n'est plus ultraminoritaire : AsH_2 , qui intervient dans l'équilibre suivant :

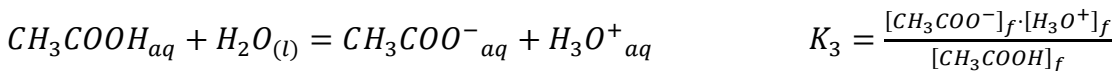


$$\frac{K_1}{K_5} = \frac{0,21}{10^{-4,1}} \approx 2600 ; \text{ la réaction prépondérante reste la réaction (1) et on considère que la réaction$$

(5) n'a que très peu d'influence sur les concentrations des espèces à l'équilibre.

- Calculer la quantité d'ion oxonium à l'équilibre et de la valeur du pH :

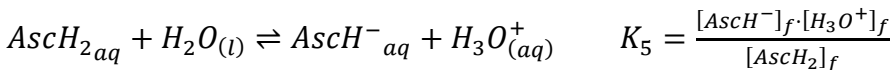
A l'état final, tous les équilibres sont vérifiés, en particulier l'équation de l'acide avec l'eau :



D'où $[H_3O^+]_f = \frac{[CH_3COOH]_f \cdot K_3}{[CH_3COO^-]_f}$ A.N. $[H_3O^+]_f = \frac{\frac{9,9 \cdot 10^{-2}}{V} \times 10^{-4,78}}{\frac{9,6 \cdot 10^{-4}}{V}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$

Avec la définition du pH : $pH = -\log[H_3O^+]_f = 2,77$

- Vérifions avec un autre équilibre :



D'où $[H_3O^+]_f = \frac{[AscH_2]_f \cdot K_5}{[AscH^-]_f}$ A.N. $[H_3O^+]_f = \frac{\frac{9,6 \cdot 10^{-4}}{V} \times 10^{-4,1}}{\frac{4,0 \cdot 10^{-5}}{V}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$

Avec la définition du pH : $pH = -\log[H_3O^+]_f = 2,72$

Ecart entre les deux valeurs : $\frac{2,77-2,72}{2,72} = 1,8 \%$

Cet écart provient du fait qu'on ne peut pas complètement négliger la réaction 5 car $\frac{K_1}{K_5} > 10^4$

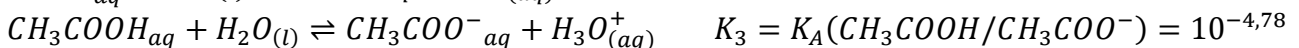
L'écart est cependant suffisant faible pour évaluer le pH de la solution à une valeur à 0,1 unité près.

Variante

- On note l'apparition d'une nouvelle espèce qui n'est plus ultraminoritaire : $AscH_2$, qui intervient dans l'équilibre suivant :



- On remarque : $\frac{K_3}{K_5} \gg 10^{-4}$. Il y a 2 réactions simultanées :



	$AscH_{2aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AscH^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$			
x = 0	$9,6 \times 10^{-4}$		$4,0 \times 10^{-5}$	0
x _f	$9,6 \times 10^{-4} - x_f$ $\approx 9,6 \times 10^{-4}$		$4,0 \times 10^{-5} + x_f$	x_f

	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{(aq)}$			
x = 0	$9,9 \times 10^{-2}$		$9,6 \times 10^{-4}$	0
x _f	$9,9 \times 10^{-2} - x'_f$ $\approx 9,9 \times 10^{-2}$		$9,6 \times 10^{-4} + x'_f$	x'_f

Pour vérifier les résultats : <https://ph.lattelog.com/melange>