Extrait de Hill 2: Les acides, les bases et l'équilibre acidobasique

Les solutions d'ammoniaque, $NH_3(aq)$, sont souvent étiquetées NH_4OH et appelées *hydroxyde d'ammonium*.

4.1 La théorie des acides et des bases de Brønsted-Lowry

C'est à Arrhenius que l'on doit la première théorie des acides et des bases. Selon celle-ci, un acide produit en solution aqueuse des ions hydrogène, $H^+(aq)$, et une base produit des ions hydroxyde, $OH^-(aq)$. L'élaboration de cette théorie a permis d'établir une distinction entre les acides *forts* et *faibles* et entre les bases *fortes* et *faibles*. Un acide fort s'ionise presque entièrement ; ses ions $H^+(aq)$ et ses anions se dissocient presque tous en solution. De la même façon, une base forte s'ionise en ions $OH^-(aq)$ et en cations. (Le tableau 4.2 à la page 168 donne la liste des acides forts et des bases fortes les plus courants.) L'ionisation des acides et des bases faibles est partielle. Cette réaction atteint un état d'équilibre dans lequel seul un faible pourcentage de l'acide ou de la base existe sous forme d'ions.

La théorie d'Arrhenius a cependant des limites, car elle ne s'applique qu'aux solutions *aqueuses* et elle n'explique pas adéquatement pourquoi certains composés, tels que l'ammoniac, NH_3, sont des bases. Il semble que, selon la théorie d'Arrhenius, une base doive *contenir* OH^-, ou du moins un groupement —OH qui peut devenir OH^-. Il n'y a pas d'ion ni de groupe semblables dans NH_3 ; pourtant, on sait expérimentalement que l'ammoniac est une base faible. En fait, parce qu'Arrhenius et ses contemporains pensaient qu'une base devait contenir OH^-, on a longtemps considéré que l'ammoniaque (nom donné à l'ammoniac en solution aqueuse) était de l'hydroxyde d'ammonium de formule NH_4OH. Ce nom et cette formule sont encore quelquefois utilisés de nos jours, mais il est peu probable que des molécules individuelles de NH_4OH existent en solution aqueuse. Il est impossible, par exemple, d'écrire une structure de Lewis pour NH_4OH.

La théorie de Brønsted-Lowry*

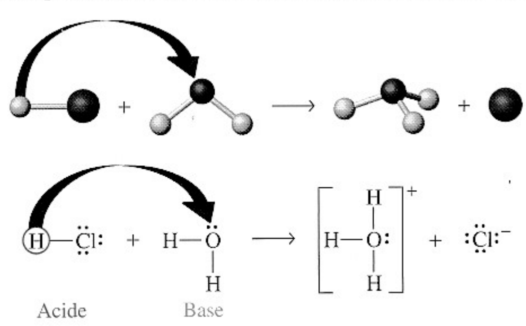
Donneur de protons
Dans la théorie de Brønsted-Lowry, synonyme d'acide.

Accepteur de protons
Dans la théorie de Brønsted-Lowry, synonyme de base.

Réaction acidobasique
Dans la théorie de Brønsted-Lowry, réaction entre un acide et une base.

Les lacunes de la théorie d'Arrhenius ont été en grande partie comblées par une autre théorie proposée indépendamment par J. N. Brønsted au Danemark et T. M. Lowry en Grande-Bretagne, en 1923. Selon cette théorie, un acide est un **donneur de protons**, et une base, un **accepteur de protons**. On entend par « proton » un atome d'hydrogène ionisé, c'est-à-dire H^+. Toutefois, une substance ne peut pas simplement céder un proton, parce que celui-ci ne peut exister dans une solution en tant que particule indépendante ou libre. Le proton chargé positivement se lie à un centre de charge négative, comme un doublet d'électrons libres d'un atome d'une autre espèce. *En conséquence, pour chaque acide, il doit y avoir une base disponible.* La réaction entre l'acide et la base est une **réaction acidobasique**. On représente l'ionisation de l'acide chlorhydrique de la façon suivante.

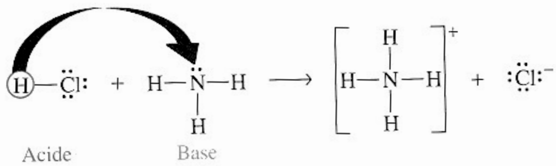
La couleur rouge dans cette flèche représente la perte d'un proton par un acide, et la couleur bleue représente le gain d'un proton par une base.



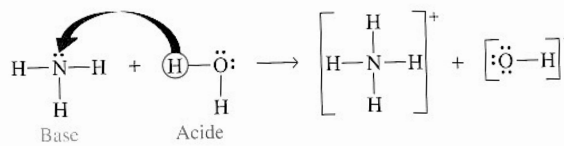
Dans la théorie de Brønsted-Lowry, H_3O^+ remplace H^+ de la théorie d'Arrhenius. L'ion H_3O^+, appelé *ion hydronium*, se forme quand l'atome O de la molécule H_2O établit, grâce à un doublet d'électrons libres, une liaison covalente de coordinence avec un proton H^+.

La théorie de Brønsted-Lowry ne se limite pas aux réactions en solutions aqueuses. Par exemple, qu'il soit en contact avec de l'eau ou de l'ammoniac liquide, $NH_3(l)$, HCl demeure un acide ; la différence, évidemment, est que la base qui accepte un proton de HCl est la molécule d'ammoniac.

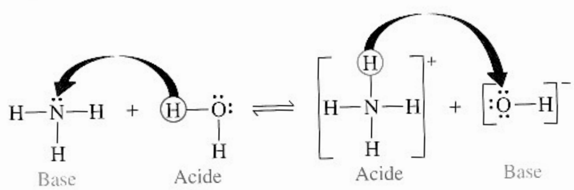
* Les flèches présentées ici et dans les pages qui suivent ne servent qu'à illustrer les définitions des acides et des bases selon Bronsted-Lowry.



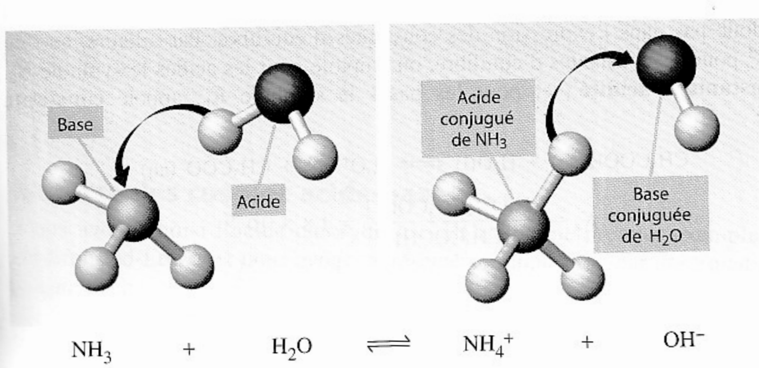
Par ailleurs, la théorie de Brønsted-Lowry explique bien comment la molécule d'ammoniac joue le rôle d'une base dans l'eau, ce que la théorie d'Arrhenius ne parvenait pas à faire. Dans l'ionisation de NH_3, l'eau est l'acide.



Rappelons-nous que NH_3 est une base *faible* et qu'elle ne s'ionise pas entièrement, ce qui nous amène à conclure que l'équation que nous venons d'écrire pour l'ionisation de NH_3 est incomplète. L'ionisation est une réaction *réversible* et elle atteint un état d'équilibre. Dans la réaction inverse, NH_4^+ est l'acide et OH^- est la base. Cette réaction acidobasique réversible est représentée ci-dessous et dans la **figure 4.1**.



Dans l'équation ci-dessus, les annotations désignent l'acide et la base pour la réaction directe *et* pour la réaction inverse. Remarquez que l'acide d'un côté de l'équation ne diffère de la base de l'autre côté que par un proton, c'est-à-dire H^+. Les couples NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^- sont appelés **couples acide-base**. L'**acide conjugué** d'une base est cette base *plus* un proton lié, H^+. Donc, l'acide NH_4^+ est l'acide conjugué de la base NH_3, et le couple NH_4^+/NH_3 est un couple acide-base. La **base conjuguée** d'un acide est cet acide *moins*



▲ Figure 4.1
L'ionisation de NH_3 en tant que base de Brønsted-Lowry
Le transfert d'un proton est représenté, comme ailleurs, par une flèche dont la couleur passe du rouge (perte d'un proton par un acide) au bleu (gain d'un proton par une base). Puisque l'ion ammonium, NH_4^+, est un acide plus fort que l'eau et que l'ion hydroxyde, OH^-, est une base plus forte que l'ammoniac, l'équilibre est déplacé vers la gauche. Le tableau 4.1 (page 167) présente les forces relatives de quelques acides et bases.

Couple acide-base

Dans la théorie de Brønsted-Lowry, couple acide/base (conjuguée) ou acide (conjugué)/base.

Acide conjugué

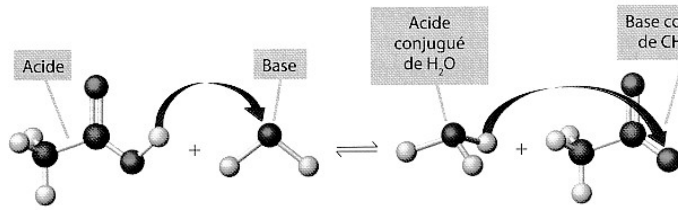
Dans la théorie de Brønsted-Lowry, acide résultant de l'ajout à une base d'un proton, H^+ ; chaque base possède un acide conjugué.

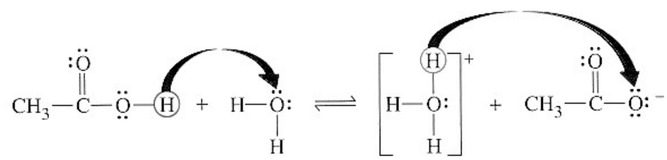
Base conjuguée

Dans la théorie de Brønsted-Lowry, base résultant de la cession par un acide d'un proton, H^+ ; chaque acide possède une base conjuguée.

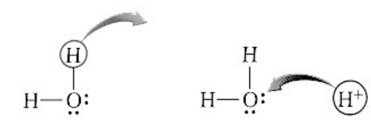
un proton, H^+. Donc, la base OH^- est la base conjuguée de l'acide H_2O, et le couple H_2O/OH^- est aussi un couple acide-base.

L'ionisation de l'acide acétique, CH_3COOH, est également une réaction partielle et réversible, qu'on peut représenter de la façon suivante.





Les couples acide-base sont CH_3COOH/CH_3COO^- et H_3O^+/H_2O. Remarquez que, dans cette réaction, H_2O est une base alors que, dans l'ionisation de l'ammoniac, la molécule était un acide. Ce double rôle de H_2O est représenté ci-dessous.



H_2O comme acide H_2O comme base

Amphotère

Dans la théorie de Brønsted-Lowry, se dit d'une substance, telle l'eau, qui agit tantôt comme un acide, tantôt comme une base.

Une substance comme l'eau, qui peut agir tantôt comme un acide, tantôt comme une base, est dite **amphotère**. Dans l'exemple 4.1 et les exercices 4.1A et 4.1B, nous continuerons de nous familiariser avec les acides et les bases de Brønsted-Lowry et avec les espèces amphotères.

Constante d'acidité (K_a)

Dans la théorie de Brønsted-Lowry, constante qui décrit l'équilibre du processus réversible d'ionisation d'un acide faible. Aussi appelée constante d'ionisation d'un acide.

Constante de basicité (K_b)

Dans la théorie de Brønsted-Lowry, constante qui décrit l'équilibre du processus réversible d'ionisation d'une base faible. Aussi appelée constante d'ionisation d'une base.

On peut écrire des expressions de constantes d'équilibre pour les ionisations réversibles de $CH_3COOH(aq)$ et de $NH_3(aq)$, comme nous l'avons fait pour d'autres réactions réversibles au chapitre 3. Dans chaque cas, on considère le solvant, $H_2O(l)$, comme un liquide pur, parce que sa concentration demeure pratiquement constante. Celle-ci ne figure donc pas dans l'expression des constantes d'équilibre. Par ailleurs, au lieu d'utiliser K_c pour les constantes d'équilibre, on emploie pour les acides le symbole K_a, appelé **constante d'acidité***, et pour les bases le symbole K_b, appelé **constante de basicité***.

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

On détermine les valeurs de K_a et de K_b par des expériences que nous décrirons un peu plus loin. Que K_a de l'acide acétique et K_b de l'ammoniac aient la même valeur est sans importance ; ce n'est que pure coïncidence.

* Les constantes d'acidité et de basicité sont aussi appelées *constantes d'ionisation d'un acide ou d'une base.*

La force des couples acide-base

Nous avons choisi l'acide chlorydrique, HCl, comme premier exemple d'un acide de Brønsted-Lowry et nous avons représenté son ionisation par une équation avec une *simple* flèche.

HCl	$+$	H_2O	$\longrightarrow$	H_3O^+	$+$	Cl^-
Acide		Base		Acide conjugué de H_2O		Base conjuguée de HCl

Les expériences de conductivité électrique indiquent que HCl est un acide *fort* ; il est presque entièrement ionisé en solution aqueuse. Des expériences semblables montrent que l'acide acétique est un acide *faible*. Seulement une fraction des molécules de CH_3COOH s'ionisent dans une solution d'acide acétique, et on représente son ionisation comme une réaction partielle et réversible (double flèche).

CH_3COOH	$+$	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+$	CH_3COO^-
Acide		Base		Acide conjugué de H_2O		Base conjuguée de CH_3COOH

Il y a deux façons de décrire la différence de force entre HCl et CH_3COOH. Premièrement, HCl étant un acide beaucoup *plus fort* que CH_3COOH, il a une plus grande tendance à transférer des protons aux molécules d'eau. Deuxièmement, on peut considérer les réactions inverses possibles. Puisque Cl^- est une base beaucoup *plus faible* que CH_3COO^-, il présente une moins grande tendance que ce dernier à accepter un proton de H_3O^+. En conséquence, l'inverse de l'ionisation de HCl est négligeable, alors que l'inverse de l'ionisation de CH_3COOH est très important. On peut résumer ces observations dans les généralisations suivantes sur les couples acide-base.

- *Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.*
- *Plus une base est forte, plus son acide conjugué est faible.*
- *La réaction acidobasique favorisée dans un couple acide-base va du membre du couple le plus fort vers le membre le plus faible.*

Utilisons ces notions pour déterminer le sens d'un changement net dans la réaction suivante.

$$CH_3COOH + Br^- \overset{?}{\rightleftharpoons} HBr + CH_3COO^-$$

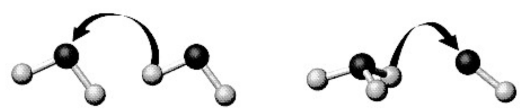
Comme HCl, HBr est un acide fort. Par conséquent, sa base conjuguée, Br^-, est une base très faible. La force de HBr favorise la réaction inverse, et la faiblesse de Br^- limite sérieusement la réaction directe. Il en découle que la réaction a lieu presque exclusivement dans le sens *inverse*. Le sens du changement va du membre fort (HBr) vers le membre faible (Br^-) du couple acide-base.

Pour mettre en application ce raisonnement, il faut avoir recours à un classement des forces relatives des acides et des bases, comme celui du **tableau 4.1**. Les acides les plus forts (gauche) et les bases conjuguées les plus faibles (droite) sont en haut du tableau. Au bas du tableau, on trouve les acides les plus faibles (gauche) et les bases conjuguées les plus fortes (droite).

Pour effectuer un classement de ce type, on peut utiliser les valeurs de K_a afin de comparer la force des acides faibles. On peut ainsi affirmer que l'acide fluorhydrique ($K_a = 6{,}6 \times 10^{-4}$) est un donneur de protons un peu plus fort que l'acide acétique ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$). Malheureusement, en milieu aqueux, *tous* les acides forts semblent céder presque la totalité de leurs protons aux molécules d'eau. Pour comparer la puissance des acides forts, on doit les étudier dans un solvant qui est une base plus faible que l'eau, par exemple dans l'éther diéthylique ou l'acétone. L'ionisation n'étant pas complète, on peut alors classer les acides forts selon leurs valeurs de K_a dans ces solutions non aqueuses.

4.3 L'auto-ionisation de l'eau et l'échelle de pH

Même l'eau la plus pure conduit l'électricité, bien que des instruments de mesure exceptionnellement sensibles soient nécessaires pour déceler le passage du courant. La conductivité électrique requiert la présence d'ions. Quelle est la provenance des ions dans l'eau pure ? La théorie de Brønsted-Lowry nous aide à comprendre comment ils se forment. Rappelons-nous que l'eau est *amphotère*. Donc, dans une faible mesure, les molécules d'eau peuvent transférer des protons entre elles. Pour chaque molécule H_2O qui perd un proton au cours de l'auto-ionisation, une autre en gagne un. Dans l'équation ci-dessous, l'acide conjugué H_3O^+ est beaucoup plus fort que l'acide H_2O. Par ailleurs, la base conjuguée OH^- est beaucoup plus forte que la base H_2O. En conséquence, la réaction *inverse* est fortement favorisée, et l'état d'équilibre est situé *très à gauche,* comme l'illustrent les flèches de longueurs inégales entre les réactifs et les produits.



$$\underset{\text{Base}}{H_2O} + \underset{\text{Acide}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acide}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}}{OH^-}$$

Constante de dissociation de l'eau (K_{eau})

Constante d'équilibre qui décrit l'auto-ionisation de l'eau.

On peut écrire l'expression de la constante d'équilibre pour l'auto-ionisation de l'eau de la façon habituelle. Dans ce cas, on l'appelle **constante de dissociation de l'eau** et on la représente par le symbole K_{eau}.

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-]$$

Tout comme les autres constantes d'équilibre, la valeur de K_{eau} dépend de la température.

À 25 °C, dans l'eau pure, les concentrations à l'équilibre déterminées expérimentalement sont les suivantes.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

On peut alors calculer la valeur de K_{eau}.

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-] = (1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-7}) = 1{,}0 \times 10^{-14}\ (\text{à } 25\,°\text{C}) \qquad \textbf{(4.2)}$$

La constante d'équilibre K_{eau} revêt une extrême importance puisqu'elle ne s'applique pas seulement à l'eau pure, mais à toutes les solutions aqueuses, c'est-à-dire aux solutions d'acides, de bases, de sels et de non-électrolytes. Considérons, par exemple, une solution de HCl 0,000 15 mol/L. Comme HCl est un acide fort, son ionisation est complète.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Étant donné que l'ionisation est complète, HCl produit une concentration de H_3O^+ de 0,000 15 mol/L, ce qui est environ 1000 fois plus grand que 1×10^{-7} mol/L de H_3O^+ présents dans l'eau pure. On peut donc établir la valeur de $[H_3O^+]$ dans HCl 0,000 15 mol/L de la façon suivante.

$$[H_3O^+] = 0{,}000\,15\ \text{mol/L} = 1{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

À l'aide de l'expression de K_{eau}, on peut alors calculer $[OH^-]$ dans la solution.

$$[OH^-] = \frac{K_{eau}}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}5 \times 10^{-4}} = 6{,}7 \times 10^{-11}\ \text{mol/L}$$

Le pH et le pOH

Le biochimiste danois Søren Sørenson a proposé, en 1909, une convention pratique qui est encore en usage. Il a défini le terme pH comme « la puissance de l'ion hydrogène. » Il entendait par cette expression la concentration de l'ion hydrogène à une puissance négative de 10 : $[H^+] = 10^{-pH}$. Si on utilise $[H_3O^+]$ à la place de $[H^+]$ et un logarithme (log) au lieu d'une puissance de 10, on définit alors le **pH** d'une solution comme le logarithme *négatif* de $[H_3O^+]$.

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] \qquad \textbf{(4.3)}$$

Pour calculer le pH de HCl 0,000 15 mol/L, on détermine d'abord $[H_3O^+]$ dans la solution. Comme nous l'avons vu précédemment, $[H_3O^+] = 1{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L.

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (1{,}5 \times 10^{-4}) = -[\log 1{,}5 + \log 10^{-4}]$$
$$= -[0{,}18 - 4{,}00] = -[-3{,}82] = 3{,}82$$

Le nombre $1{,}5 \times 10^{-4}$ a *deux* chiffres significatifs ; l'exposant 4 n'étant que l'indicateur de la position de la virgule décimale dans le nombre équivalent : 0,000 15. De même, dans l'expression $\log 1{,}5 \times 10^{-4} = 3{,}82$, le chiffre 3 n'entre pas dans l'évaluation du nombre de chiffres significatifs ; seuls les deux chiffres qui suivent la virgule décimale sont significatifs. Le pH a donc autant de chiffres après la virgule qu'il y a de chiffres significatifs dans la concentration qui a servi à le calculer.

Il est également important de pouvoir calculer $[H_3O^+]$ correspondant à un pH donné. Dans ces problèmes, il faut faire le calcul inverse. On peut trouver $[H_3O^+]$ d'une solution dont le pH est égal à 2,19 de la façon suivante.

$$-\log [H_3O^+] = \text{pH} = 2{,}19$$
$$\log [H_3O^+] = -2{,}19$$
$$[H_3O^+] = \text{antilog} (-2{,}19) = 10^{-2{,}19} = 6{,}5 \times 10^{-3}$$

On peut exprimer la concentration de n'importe quel ion en solution à l'aide d'une expression logarithmique semblable à celle qui est utilisée pour le pH. En particulier, on peut définir le **pOH** de la façon suivante.

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] \qquad \textbf{(4.4)}$$

Pour une solution de NaOH $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L, $[OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L et

$$\text{pOH} = -\log (2{,}5 \times 10^{-3}) = -(-2{,}60) = 2{,}60$$

On peut également utiliser des expressions logarithmiques pour remplacer les nombres exponentiels dans les constantes d'équilibre. On définit donc le **pK_{eau}** comme le logarithme négatif de K_{eau}. À 25 °C, pK_{eau} = 14,00. On se sert de pK_{eau} en partie pour établir une relation simple entre le pH et le pOH d'une solution.

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$-\log K_{eau} = -\log ([H_3O^+][OH^-]) = -\log (1{,}0 \times 10^{-14})$$
$$\text{p}K_{eau} = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = 14{,}00$$

RÉSOLUTION DE PROBLÈMES
Pour le pH, il est question d'un logarithme décimal, « log » (logarithme de base 10), et *non* d'un logarithme naturel, « ln » (logarithme de base *e*). Voir aussi l'annexe A.

pH
Puissance de l'ion hydrogène ; dans le cas d'une solution, opposé du logarithme de la concentration de l'ion hydronium : $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$.

RÉSOLUTION DE PROBLÈMES
On définit le pH comme le logarithme *opposé* de $[H_3O^+]$, de telle sorte que la valeur du pH soit habituellement un nombre *positif*.

pOH
Dans le cas d'une solution aqueuse, opposé du logarithme de la concentration de l'ion hydroxyde : $\text{pOH} = -\log [OH^-]$.

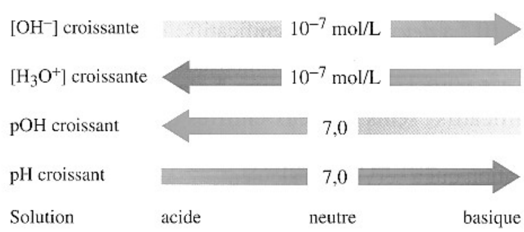
pK_{eau}
Opposé du logarithme de K_{eau} : $\text{p}K_{eau} = -\log K_{eau}$.

$$pK_{eau} = pH + pOH = 14{,}00 \qquad \textbf{(4.5)}$$

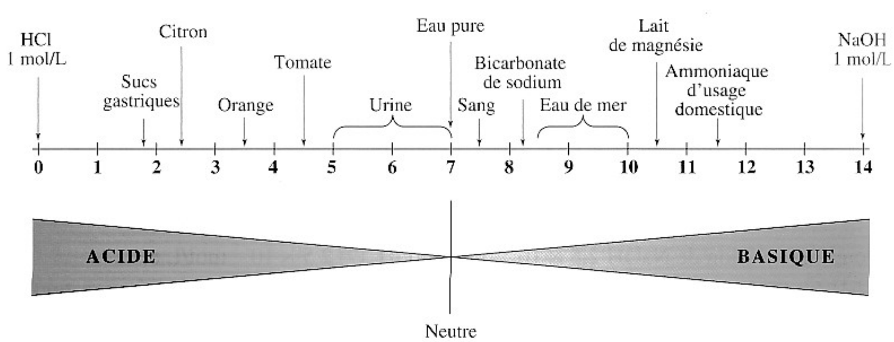
Si on connaît la valeur du pH d'une solution, on peut calculer la valeur du pOH de cette solution et vice versa. Rappelons que nous avons trouvé le pOH de NaOH $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L : il est de 2,60. On peut facilement calculer le pH de cette solution de la façon suivante.

$$pH = pK_{eau} - pOH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 2{,}60 = 11{,}40$$

Dans l'eau pure, les concentrations de H_3O^+ et de OH^- sont égales : $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L à 25°C. Le pH et le pOH sont donc tous les deux de 7,00. L'eau pure et toute solution aqueuse de pH 7,00 à 25 °C sont *neutres*. Si le pH est inférieur à 7,00, la solution est *acide* ; si le pH est supérieur à 7,00, la solution est *basique* ou *alcaline*. À mesure qu'une solution devient plus acide, $[H_3O^+]$ augmente et le pH diminue. À mesure qu'une solution devient plus basique, $[H_3O^+]$ diminue et le pH augmente. Le diagramme suivant résume ces idées.



La **figure 4.4** présente les valeurs du pH d'un certain nombre de substances courantes. En l'examinant, il faut se rappeler que le pH est une échelle logarithmique. En conséquence, pour chaque diminution de une unité sur l'échelle, la valeur de $[H_3O^+]$ est *multipliée par* 10. Ainsi, le jus de citron (pH ≈ 2,3) est approximativement 10 fois plus acide que le jus d'orange (pH ≈ 3,5) et environ 100 fois plus acide que le jus de tomate (pH ≈ 4,5).



▲ **Figure 4.4 L'échelle de pH**

Les valeurs du pH de substances courantes varient de 0 à 14. On trouve parfois des nombres négatifs ($[H_3O^+] = 10$ mol/L correspond à pH = −1), tout comme des nombres un peu plus grands que 14 ($[OH^-] = 10$ mol/L correspond à pH = 15). Cependant, il est difficile d'effectuer des mesures précises de pH inférieurs à 1 de même que de pH supérieurs à 13.

EXEMPLE 4.5 Un exemple conceptuel

Une solution de HCl $1{,}0 \times 10^{-8}$ mol/L est-elle acide, basique ou neutre ?

➔ Analyse et conclusion

Le soluté est un acide fort, ce qui donne à penser que la solution est acide. Calculons le pH en considérant uniquement la dissociation de l'acide HCl.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1{,}0 \times 10^{-8}) = 8{,}00$$

Comme le pH est supérieur à 7,00, il semble que la solution soit basique.

Toutefois, dans ce cas-ci, HCl(aq) est tellement dilué que l'auto-ionisation de l'eau produit plus de H_3O^+ que l'acide fort. Assurément, $[H_3O^+]$ totale provenant des *deux* sources est un peu plus grande que $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L. En conséquence, le pH est légèrement inférieur à 7,00 et la solution est *acide*.

Nous pouvons généralement ne pas tenir compte de la faible auto-ionisation de l'eau si les autres processus d'ionisation prévalent. Toutefois, il faut habituellement la prendre en considération si le pH se situe à environ une unité de 7. La résolution mathématique de ce type de problème est abordée à la section 4.7 dans l'exemple 4.16A (page 201).

EXERCICE 4.5 A

Une solution de NaOH $1{,}0 \times 10^{-8}$ mol/L est-elle acide, basique ou neutre ? Expliquez votre réponse.

EXERCICE 4.5 B

La solution qu'on obtient après avoir mélangé 25,0 mL de HCl $1{,}0 \times 10^{-8}$ mol/L, 25,0 mL de NaOH $1{,}0 \times 10^{-8}$ mol/L et 25,0 mL d'eau pure est-elle acide, basique ou neutre ? Expliquez votre réponse.

4.4 L'équilibre en solution des acides faibles et des bases faibles

pK_a

Opposé du logarithme de K_a :
$pK_a = -\log K_a$.

pK_b

Opposé du logarithme de K_b :
$pK_b = -\log K_b$.

Pour calculer la valeur du pH d'une solution d'un acide faible, on détermine d'abord $[H_3O^+]$ en ayant recours à un calcul d'équilibre basé sur la constante d'acidité, K_a. Dans le cas d'une base faible, on procède de façon semblable pour trouver $[OH^-]$ à partir de la constante de basicité, K_b. Le **tableau 4.3** présente une courte liste de valeurs de K_a et de K_b. Il contient également les expressions logarithmiques des constantes d'acidité, **pK_a**, et de basicité, **pK_b**.

$$pK_a = -\log K_a \qquad \textbf{(4.6)}$$

$$pK_b = -\log K_b \qquad \textbf{(4.7)}$$

Les basses valeurs de pK_a et de pK_b correspondent aux grandes valeurs de K_a et de K_b, tout comme les faibles valeurs du pH correspondent à des valeurs élevées de $[H_3O^+]$. Dans le tableau 4.3, nous avons placé les données par ordre croissant de pK_a ou de pK_b, c'est-à-dire en ordre décroissant de la force des acides et des bases.

TABLEAU 4.3 **Constantes d'acidité et de basicité de quelques acides et bases faibles dans l'eau à 25 °C***

Acide	Équilibre d'ionisation	Constante d'acidité, K_a	pK_a
Acides inorganiques			
Acide chloreux	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Acide nitreux	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^- + NO_2^-$	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14
Acide fluorhydrique	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,6 \times 10^{-4}$	3,18
Acide hypochloreux	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2,9 \times 10^{-8}$	7,54
Acide hypobromeux	$HOBr + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OBr^-$	$2,5 \times 10^{-9}$	8,60
Acide cyanhydrique	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21
Acides carboxyliques			
Acide chloroacétique	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2ClCOO^-$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
Acide formique	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Acide benzoïque	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Acide acétique	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Base		**Constante de basicité, K_b**	**pK_b**
Bases inorganiques			
Ammoniac	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydrazine	$H_2NNH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2NNH_3^+ + OH^-$	$8,5 \times 10^{-7}$	6,07
Hydroxylamine	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9,1 \times 10^{-9}$	8,04
Amines			
Diméthylamine	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$5,9 \times 10^{-4}$	3,23
Éthylamine	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
Méthylamine	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$4,2 \times 10^{-4}$	3,38
Pyridine	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Aniline	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7,4 \times 10^{-10}$	9,13

* L'annexe C présente des tables plus exhaustives des constantes d'acidité et de basicité.

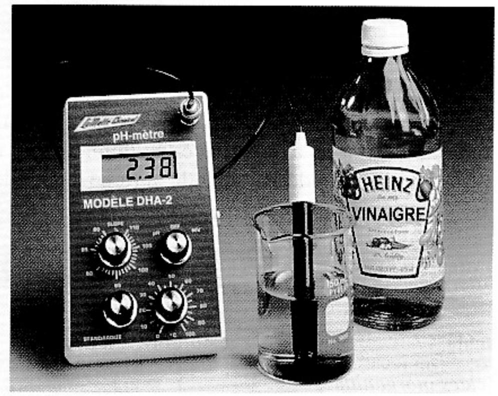
Les acides forts tels que $HClO_4$, HCl et HNO_3 s'ionisent presque complètement en milieu aqueux. On ne peut donc calculer leur constante d'acidité. Il en est de même pour les constantes de basicité des bases fortes, telles que NaOH et KOH.

Quelques calculs d'équilibre acidobasique

Les calculs d'équilibre dans ce chapitre ressemblent beaucoup à ceux du chapitre précédent. La marche à suivre consiste à écrire l'équation de la réaction réversible, à dresser un tableau des données sous l'équation, à évaluer les variations qui ont lieu lorsque l'équilibre s'établit, puis à calculer les concentrations à l'équilibre.

EXEMPLE 4.6

Le vinaigre du commerce contient près de 1 mol/L de CH_3COOH et, comme on le voit dans la **figure 4.6**, il a un pH d'environ 2,4. Calculez le pH d'une solution de $CH_3COOH(aq)$ 1,00 mol/L et montrez que les pH calculés et mesurés concordent.



▶ Figure 4.6
Démonstration de la faible force de l'acide acétique : mesure du pH du vinaigre
Le pH du vinaigre, une solution aqueuse d'acide acétique, est beaucoup plus élevé que celui d'un acide fort de la même concentration molaire volumique (environ 1 mol/L).

➜ Stratégie

Pour établir le pH d'une solution, il faut d'abord calculer $[H_3O^+]$. Pour ce faire, nous devons déterminer d'où proviennent les ions hydronium. Dans $CH_3COOH(aq)$ 1,00 mol/L. H_3O^+ provient (1) de l'ionisation de CH_3COOH et (2) de l'auto-ionisation de H_2O. Nous évaluons l'importance relative des deux sources en comparant K_a de l'acide acétique et K_{eau} de l'eau.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_{eau} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Puisque K_{eau} est beaucoup plus petite que K_a de l'acide acétique, l'auto-ionisation de l'eau est une source négligeable de H_3O^+, et nous ne devons pas en tenir compte dans le calcul de l'équilibre de CH_3COOH. Nous ne considérons que l'ionisation de l'acide acétique.

➜ Solution

RÉSOLUTION DE PROBLÈMES
Le symbole ≈ signifie « approximativement égal à ».

Les concentrations initiales qui apparaissent ci-dessous sont celles qui existaient avant que l'ionisation de l'acide acétique commence. Il n'y a pas d'ions acétate en solution, mais il y a des ions H_3O^+ en traces provenant de l'eau. Nous écrivons donc $[CH_3COO^-] = 0$, mais $[H_3O^+] \approx 0$.

La réaction	$CH_3COOH + H_2O$	$\rightleftharpoons$ H_3O^+	$+ CH_3COO^-$
Concentrations initiales (mol/L)	1,00	≈ 0	0
Modifications (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$(1{,}00 - x)$	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{1{,}00 - x} = \frac{x^2}{1{,}00 - x} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Remarquez qu'il s'agit d'une équation quadratique ; la puissance la plus élevée est x^2. Nous pouvons réarranger l'équation et la présenter sous sa forme familière :

$$x^2 + 1{,}8 \times 10^{-5}x - 1{,}8 \times 10^{-5} = 0$$

Puis, nous pouvons utiliser la formule quadratique pour résoudre l'équation et trouver la valeur de x, comme nous l'avons fait plusieurs fois dans le chapitre précédent. Cependant, l'équation est beaucoup plus simple à résoudre si nous faisons les *approximations* suivantes, à condition qu'elles soient *valides*.

Nous supposons que x est beaucoup plus petit que 1,00, c'est-à-dire que $x \ll 1$. Nous remplaçons ensuite le terme $(1{,}00 - x)$ par 1,00. L'équation à résoudre devient

$$\frac{x^2}{1{,}00 - x} = \frac{x^2}{1{,}00} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5})} = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log\,[H_3O^+] = -\log\,(4{,}2 \times 10^{-3}) = 2{,}38$$

RÉSOLUTION DE PROBLÈMES
Le symbole << signifie « beaucoup plus petit que ».

➔ Évaluation

Quand on fait une approximation, il faut toujours vérifier sa validité. Ici, nous pouvons le faire en utilisant la valeur calculée de x pour déterminer si la valeur de $(1{,}00 - x)$ est effectivement très près de 1,00. Nous trouvons que $1{,}00 - x = 1{,}00 - 4{,}2 \times 10^{-3} = 1{,}00 - 0{,}0042 = 0{,}9958 \approx 1{,}00$ (à deux décimales près). L'approximation est valide compte tenu de la précision permise par les calculs (à deux décimales).

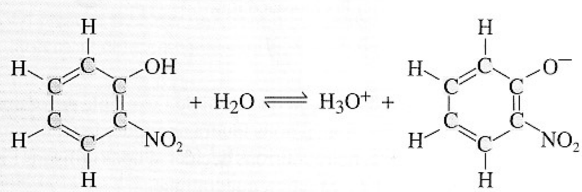
La concordance entre les pH calculés et déterminés expérimentalement est remarquablement bonne (les deux pH sont de 2,38).

EXERCICE 4.6A

Déterminez le pH de l'acide propanoïque CH_3CH_2COOH 0,250 mol/L. Vous trouverez la valeur de K_a à l'annexe C.2.

EXERCICE 4.6B

La solubilité de l'*o*-nitrophénol ($K_a = 6{,}0 \times 10^{-8}$) dans l'eau est de 2,1 g/L. Quel est le pH d'une solution aqueuse saturée de cette substance ?



Dans l'exemple 4.6, nous avons considéré une solution de $CH_3COOH(aq)$ 1,00 mol/L. Admettons que 1,00 mol/L est la concentration molaire volumique *nominale*. Cela indique comment préparer la solution (dissoudre 1,00 mol de CH_3COOH pur, soit 60,05 g, dans assez d'eau pour obtenir un litre de solution).

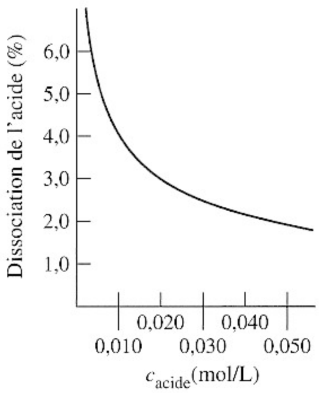
Une fois l'acide acétique dissous, une partie de cet acide s'ionise, de sorte que la concentration des molécules de CH_3COOH, c'est-à-dire $[CH_3COOH]$, n'est plus de 1,00 mol/L. À la place, $[CH_3COOH] = (1{,}00 - x)$ mol/L, où $x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$. Il faut se rappeler que nous avons fait l'approximation $x << 1$, de sorte que $(1{,}00 - x) \approx 1{,}00$. Cette approximation implique que la concentration de l'acide acétique non ionisé $[CH_3COOH]$ est égale à la concentration nominale, 1,00 mol/L, en raison de la faible quantité de CH_3COOH ionisé.

En général, ce genre d'hypothèse est acceptable si elle répond à la condition suivante.

Le pourcentage de molécules d'acide dissociées à l'équilibre (x) est plus petit que 5 % de c_{acide}.

Pourcentage de dissociation (ou pourcentage d'ionisation)

Dans le cas d'un acide, rapport, exprimé en pourcentage, de $[H_3O^+]$ et de la concentration molaire volumique nominale de l'acide.



▲ **Figure 4.7**
L'influence de la concentration molaire volumique sur le pourcentage de dissociation de l'acide acétique
Le pourcentage de dissociation est inférieur à 5,0 lorsque les concentrations sont supérieures à environ 0,005 mol/L.

Dans cette affirmation, $x = [H_3O^+]$, et c_{acide} est la concentration molaire volumique nominale de l'acide. Nous constatons que l'hypothèse que nous avons émise dans l'exemple 4.6 est valide.

$$\frac{x}{c_{acide}} \times 100\ \% = \frac{4{,}2 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol/L}}}{1{,}00\ \cancel{\text{mol/L}}} \times 100\ \% = 0{,}42\ \%$$

Le résultat 0,42 % représente le **pourcentage de dissociation (ou pourcentage d'ionisation)** de l'acide acétique dans cet exemple. Plus on dilue un acide faible, plus sa concentration diminue et plus son pourcentage de dissociation augmente. Dans l'exemple 4.6, si la concentration de CH_3COOH avait été de 0,10 mol/L, x aurait été de $1{,}3 \times 10^{-3}$, et le pourcentage de dissociation, de 1,3 %.

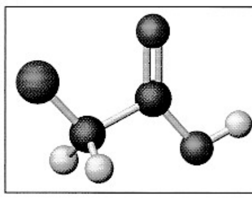
La « règle du 5 % » repose à la fois sur la concentration molaire volumique nominale de l'acide et sur la valeur de K_a. On s'attend à ce qu'elle soit satisfaite si la relation suivante est vraie.

Le rapport c_{acide}/K_a est plus grand que 100.

La **figure 4.7** indique que l'acide acétique suit la règle si c_{acide} est supérieure à 0,005 mol/L environ.

EXEMPLE 4.7

Quel est le pH de $CH_2ClCOOH(aq)$ 0,002 00 mol/L ?



Acide chloroacétique

➜ Stratégie

Ce problème peut être résolu de la même façon que celui de l'exemple 4.6. Cependant, quand viendra le moment de faire l'approximation, il nous faudra appliquer le critère établi ci-dessus, soit un rapport $c_{acide} / K_a > 100$. Ensuite, nous pourrons décider si nous utilisons l'approximation ou si nous procédons à la résolution de l'équation quadratique.

➜ Solution

Comme dans l'exemple 4.6, nous présentons les données sous forme de tableau.

La réaction	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	CH_2ClCOO^-
Concentrations initiales (mol/L)	0,002 00	≈ 0	0
Modifications (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$(0{,}002\ 00 - x)$	x	x

Nous trouvons la constante d'acidité de l'acide chloroacétique, $CH_2ClCOOH$, dans le tableau 4.3 (page 181) et nous l'utilisons pour le calcul suivant.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]}$$

$$1{,}4 \times 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0{,}002\ 00 - x} = \frac{x^2}{0{,}002\ 00 - x}$$

À cette étape, nous effectuons l'approximation suivante : $x << 0{,}002\,00$ et $(0{,}002\,00 - x) \approx 0{,}002\,00$. Mais avant de poursuivre, nous évaluons le rapport c_{acide}/K_a, comme nous l'avons fait dans l'exemple 4.6.

$$\frac{c_{acide}}{K_a} = \frac{0{,}002\,00}{1{,}4 \times 10^{-3}} = 1{,}4$$

Puisque ce rapport est de beaucoup inférieur à 100, nous devons reconnaître que l'approximation n'est pas valide. Nous utilisons alors la formule quadratique pour résoudre l'équation du second degré. Après avoir réarrangé celle-ci, nous obtenons

$$x^2 = (0{,}002\,00 - x) \times 1{,}4 \times 10^{-3}$$
$$x^2 + 1{,}4 \times 10^{-3}x - 2{,}8 \times 10^{-6} = 0$$
$$x = \frac{-1{,}4 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1{,}4 \times 10^{-3})^2 - 4 \times 1 \times (-2{,}8 \times 10^{-6})}}{2}$$
$$= \frac{-1{,}4 \times 10^{-3} \pm \sqrt{1{,}3 \times 10^{-5}}}{2}$$
$$= [H_3O^+] = \frac{-1{,}4 \times 10^{-3} \pm 3{,}6 \times 10^{-3}}{2} = \frac{2{,}2 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}1 \times 10^{-3}$$

Donc, $x = [H_3O^+] = 1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L. Nous pouvons alors déterminer le pH.

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1{,}1 \times 10^{-3}) = 2{,}96$$

RÉSOLUTION DE PROBLÈMES

L'approximation selon laquelle $x \ll 0{,}002\,00$ mol/L et $0{,}002\,00$ mol/L $- x \approx 0{,}002\,00$ mol/L introduirait une erreur importante, parce que $0{,}002\,00$ mol/L $- 0{,}0011$ mol/L $= 0{,}0009$ mol/L. Comme pour les autres calculs d'équilibre, nous pouvons vérifier la réponse en substituant $x = 1{,}1 \times 10^{-3}$ dans l'expression $x^2/(0{,}002\,00 - x)$. Nous obtenons $1{,}3 \times 10^{-3}$, par rapport à $K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$.

✦ Évaluation

Remarquez que, si nous avions utilisé l'approximation, nous aurions obtenu

$$x = \sqrt{0{,}002\,00 \times 1{,}4 \times 10^{-3}} = [H_3O^+] = 1{,}7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

un résultat qui est presque de 55 % supérieur à la réponse obtenue : $[H_3O^+] = 1{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L, et qui dépasse largement celui que nous aurions obtenu avec la règle du 5 %.

EXERCICE 4.7A

Calculez le pH de l'acide chloreux 0,0100 mol/L. Vous trouverez la valeur de K_a dans le tableau 4.3 (page 181).

EXERCICE 4.7B

Reportez-vous à l'exemple 4.7 et déterminez la concentration minimale en moles par litre de l'acide chloroacétique pour laquelle la règle du 5 % s'appliquerait. (*Indice :* Deux conditions doivent être satisfaites. Quelles sont-elles ?)

On peut utiliser les méthodes des exemples 4.6 et 4.7 pour calculer les valeurs du pH de solutions de bases faibles si on tient compte des modifications suivantes.

- On utilise l'expression de K_b pour calculer $[OH^-]$.
- On calcule le pOH à partir de $[OH^-]$.
- On calcule le pH en utilisant l'expression : pH + pOH = 14,00.
- On utilise l'approximation $c_{base} - x \approx c_{base}$ pour résoudre l'équation quadratique si c_{base}/K_b est plus grand que 100.

EXEMPLE 4.8

Quel est le pH de $NH_3(aq)$ 0,500 mol/L ?

➜ Stratégie

Dans l'exemple 4.6, nous avons expliqué pourquoi l'auto-ionisation de l'eau est une source négligeable de H_3O^+ dans $CH_3COOH(aq)$. De la même manière, l'auto-ionisation de l'eau est une source négligeable de OH^- dans $NH_3(aq)$. En conséquence, nous pouvons calculer $[OH^-]$ en appliquant la méthode habituelle pour l'ionisation du $NH_3(aq)$. De cette concentration de OH^-, nous pourrons obtenir le pOH, puis le pH.

➜ Solution

En suivant les étapes mentionnées plus haut, nous calculons d'abord $[OH^-]$ de cette solution. Remarquez que l'auto-ionisation de l'eau ne contribue que pour une part négligeable à $[OH^-]$, parce que K_{eau} est beaucoup plus petite que K_b. Nous pouvons donc présenter les données de la façon suivante.

La réaction	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Concentrations initiales (mol/L)	0,500				0		≈ 0
Modifications (mol/L)	$-x$				$+x$		$+x$
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$(0,500 - x)$				x		x

Nous trouvons la constante de basicité pour l'ammoniac dans le tableau 4.3 et l'utilisons dans l'équation ci-dessous.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0{,}500 - x} = \frac{x^2}{0{,}500 - x}$$

Pour déterminer si l'approximation $0{,}500 - x \approx 0{,}500$ est permise, nous évaluons le rapport suivant.

$$\frac{c_{base}}{K_b} = \frac{0{,}500}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 2{,}8 \times 10^4$$

Ce rapport étant plus grand que 100, l'approximation paraît valide. Résolvons alors l'équation simplifiée.

$$\frac{x^2}{0{,}500 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}500} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 0{,}500 \times 1{,}8 \times 10^{-5} = 9{,}0 \times 10^{-6}$$

$$x = [OH^-] = \sqrt{(9{,}0 \times 10^{-6})} = 3{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

Connaissant $[OH^-]$, nous pouvons calculer le pOH.

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log (3{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}52$$

Enfin, nous pouvons calculer le pH.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14{,}00$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 2{,}52 = 11{,}48$$

➜ Évaluation

Nous avons déjà justifié l'utilisation de l'approximation $x << 0{,}500$. Nous pouvons déterminer dans quelle mesure celle-ci est valide par un calcul simple :

$$0{,}500 - x = 0{,}500 - 0{,}0030 = 0{,}497$$

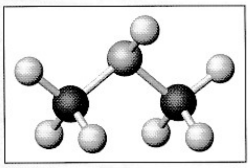
Ainsi, nous constatons que l'approximation produit un écart de seulement 3 par rapport à 500, soit une erreur de 0,6 %.

Il y a plusieurs façons d'établir la constante d'équilibre, K_a, d'un acide faible ou la constante d'équilibre, K_b, d'une base faible. La méthode la plus simple consiste à mesurer le pH et à calculer $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$ à partir de la valeur du pH. Dans l'exemple 4.9, nous déterminons K_b de la diméthylamine, $(CH_3)_2NH_2$, à partir du pH d'une solution aqueuse de cette base.

EXEMPLE 4.9

On a déterminé expérimentalement que le pH d'une solution aqueuse de diméthylamine 0,164 mol/L est de 11,98. Quelles sont les valeurs de K_b et de pK_b de ce produit ?

$$\underset{\text{Diméthylamine}}{(CH_3)_2NH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Ion diméthylammonium}}{[(CH_3)_2NH_2]^+} + OH^- \qquad K_b = ?$$



Diméthylamine

➜ Stratégie

Ce problème est semblable à celui de l'exemple 3.11, page 141. Là, le point de départ était la concentration à l'équilibre du trioxyde de soufre $[SO_3]$. Ici, ce sera la concentration à l'équilibre de l'ion hydroxyde $[OH^-]$, que nous pouvons obtenir à partir de la mesure du pH de la solution.

➜ Solution

Suivons la méthode utilisée dans l'exemple 3.11 et commençons par établir un tableau des données.

La réaction	$(CH_3)_2NH$ + $H_2O \rightleftharpoons$	$[(CH_3)_2NH_2]^+$	+ OH^-
Concentrations initiales (mol/L)	0,164	0	≈ 0
Modifications (mol/L)	− ?	+ ?	+ ?
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	0,164 − ?	?	?

Dans l'exemple 3.11, la concentration à l'*équilibre* d'un des produits était donnée. Ici, on nous indique indirectement une concentration à l'équilibre. Nous pouvons donc obtenir $[OH^-]$ (? ci-dessus) à partir du pH de la solution.

$$pOH = 14{,}00 - pH = 14{,}00 - 11{,}98 = 2{,}02$$
$$-\log [OH^-] = pOH = 2{,}02$$
$$\log [OH^-] = -2{,}02$$
$$[OH^-] = 10^{-2{,}02} = 9{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

Revenons maintenant en arrière et remplaçons chacun des espaces vides par une valeur numérique dans le tableau des données.

La réaction	$(CH_3)_2NH$ + $H_2O \rightleftharpoons$	$[(CH_3)_2NH_2]^+$	+ OH^-
Concentrations initiales (mol/L)	0,164	0	≈ 0
Modifications (mol/L)	$-9{,}5 \times 10^{-3}$	$+9{,}5 \times 10^{-3}$	$+9{,}5 \times 10^{-3}$
Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$(0{,}164 - 9{,}5 \times 10^{-3})$	$9{,}5 \times 10^{-3}$	$9{,}5 \times 10^{-3}$

Enfin, substituons les concentrations à l'équilibre dans l'expression de K_b et résolvons l'équation pour trouver K_b. Il faut noter qu'aucune approximation n'est nécessaire ; nous connaissons toutes les concentrations qui entrent dans l'expression de K_b.

$$K_b = \frac{[(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]}{[(CH_3)_2NH]} = \frac{(9{,}5 \times 10^{-3})(9{,}5 \times 10^{-3})}{(0{,}164 - 0{,}0095)} = 5{,}8 \times 10^{-4}$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log (5{,}8 \times 10^{-4}) = 3{,}24$$

➜ Évaluation

Contrairement aux trois exemples précédents, la question de la validité de l'approximation ne se pose pas ici. C'est que nous n'avons pas à nous demander si l'expression mol/L − x peut être remplacée par mol/L, puisque nous avons une valeur de mol/L = 0,164 et une valeur de x = 0,0095.