

Les acides et les bases NS

18.1 Calculs relatifs aux acides et aux bases

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.	Notes pour les enseignants
18.1.1	Exprimer la constante d'autoprotolyse (produit ionique) de l'eau, (K_e) ou (K_w).	1	Constante de dissociation ionique de l'eau (K_e) = $1,00 \times 10^{-14}$ à 298 K
18.1.2	Étant donné les valeurs de K_e correspondant à différentes températures, déduire $[H^+(aq)]$ et $[OH^-(aq)]$ pour l'eau	3	
18.1.3	Résoudre des problèmes qui font intervenir $[H^+(aq)]$, $[OH^-(aq)]$, pH et pOH.	3	
18.1.4	Exprimer l'équation de la réaction de tout acide faible ou base faible avec l'eau et en déduire les expressions de K_a et de K_b .	1	Seuls les exemples qui font intervenir le transfert d'un seul proton seront évalués.
18.1.5	Résoudre des problèmes qui font intervenir des solutions d'acides et de bases faibles en utilisant les expressions : $K_a \times K_b = K_e$ $pK_a + pK_b = pK_e$ $pH + pOH = pK_e$.	3	Les élèves doivent préciser les approximations faites dans les calculs relatifs à l'équilibre. L'utilisation d'équations quadratiques ne sera pas évaluée.
18.1.6	Identifier la force relative d'acides et de bases à partir de leurs valeurs de K_a , K_b , pK_a et pK_b .	2	

Les acides et les bases NS

Constante de dissociation ionique de l'eau (K_e)

Rappel : l'eau peut donner un proton (et devenir OH^-) ou accepter un proton (et devenir H_3O^+): l'eau est donc acide et basique, donc amphotère.

l'eau peut s'auto-ioniser: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

NB: seulement environ 2 molécules d'eau sur un milliard se dissocie

la constante d'équilibre, à 25°C, pour l'auto-ionisation est (utilisant H^+ pour simplifier):

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_c = K_e = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

les concentrations de H^+ et OH^- sont reliées une à l'autre si une est haute, l'autre est basse, car leur produit est fixe

dans une solution neutre, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ à } 25^\circ\text{C})$

$$\text{Et donc : } \left[\text{H}^+ \right] = \frac{K_e}{\left[\text{OH}^- \right]} \quad \text{et} \quad \left[\text{OH}^- \right] = \frac{K_e}{\left[\text{H}^+ \right]}$$

Le pH: une mesure du degré d'acidité

- une grandeur plus pratique pour la concentration de H^+ est le pH (pas d'unités): $pH = -\log[H^+]$

À 25°C

- dans une solution acide: $pH < 7,00$
- dans une solution basique: $pH > 7,00$
- dans une solution neutre: $pH = 7,00$
- l'échelle pOH est moins commune: $pOH = -\log[OH^-]$
- la somme $pH + pOH$ est toujours fixe: $pH + pOH = 14,00$, à 25°C

K_w (ou K_e) et pH de l'eau à différentes températures

Température (°C)	K_w ($\text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$)	pH
0	1.14×10^{-15}	7.47
10	2.92×10^{-15}	7.27
20	6.81×10^{-15}	7.08
25	1.00×10^{-14}	7.00
30	1.47×10^{-14}	6.92
40	2.92×10^{-14}	6.77
50	5.5×10^{-14}	6.63
100	5.5×10^{-13}	6.13

1. Calcule le pH d'une solution neutre si $K_w = 4,00 \times 10^{-14}$.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \underline{[H^+] = [OH^-]}$$

$$K_w = [H^+]^2 \quad [H^+] = 2,0 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} \quad \text{pH} = -\log 2,0 \times 10^{-7} = 6,70$$

2. Déduis le K_w de l'eau pure sachant que $[OH^-] = 1,25 \times 10^{-7}$.
La température de cette eau est-elle $<$, $>$ ou $=$ à 25°C ?

$$K_w = 1,56 \times 10^{-14}, \quad > 25^\circ\text{C}$$

3. Un échantillon d'eau pure est chauffé jusqu'à 60°C . Décris la variation du pH de l'eau à mesure que la T° descend à 25°C .

pH \nearrow de 60°C à 25°C

4. À partir du tableau des K_w , détermine

a) $[H^+]$ à 20°C dans l'eau pure

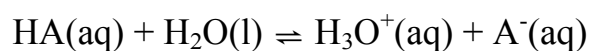
$0,25 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

b) une valeur approximative de K_w à 45°C dans l'eau pure

Les acides faibles et les constantes d'ionisation des acides

- la dissociation d'un acide faible n'est pas complète

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



- la constante d'équilibre pour cette réaction est la constante d'ionisation de l'acide, K_a
- lorsqu'un acide est plus fort, son K_a est plus grand
- on peut calculer les concentrations de chaque espèce à l'équilibre avec les méthodes qu'on a vues dans le chapitre sur l'équilibre chimique

Les acides faibles et les constantes d'ionisation des acides

- pour calculer les concentrations à l'équilibre, on fait les approximations suivantes
- la concentration de H^+ avant l'ajout d'acide ($1,0 \times 10^{-7}$ mol/L) est négligeable
- la quantité d'acide qui se dissocie est négligeable, à première approximation
- Exemple: Calculez la concentration de H^+ , de A^- , et de HA non-ionisés dans une solution de HA à 0,20 mol/L. La valeur de K_a pour HA est $2,7 \times 10^{-4}$. Trouve aussi le pH.

Solution: $[H^+] = x$, $[A^-] = x$, et $[HA] = 0.20 - x \approx 0.20$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \therefore \quad 2.7 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.20} \quad \therefore \quad x = 7,3 \times 10^{-3}$$

donc

$$\begin{aligned} [H^+] &= 7,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \\ [A^-] &= 7,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \\ [HA] &= 0,20 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [H^+] &= 7,3 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= ? \\ &= -\log 7,3 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= \underline{\underline{2,14}} \end{aligned}$$

Les acides faibles et les constantes d'ionisation des acides

HA

- Exemple: Quel est le pH d'une solution d'un monoacide à 0,122 mol/L pour lequel la valeur de $K_a = 5,7 \times 10^{-4}$?

- Solution: $[H^+] = x$, $[A^-] = x$, et $[HA] = 0,122 - x \approx 0,122$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \therefore \quad 5,7 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,122} \quad \therefore \quad x = 8,34 \times 10^{-3}$$

donc, $[H^+] = 8,34 \times 10^{-3}$ mol/L, et
 $pH = -\log(8,34 \times 10^{-3}) = 2,08$

- Exemple: Une solution d'un monoacide faible à 0,060 mol/L a un pH égal à 3,44. Calculez la valeur de K_a pour cet acide.

Solution: Si $pH = 3,44$, $[H^+] = 10^{-3,44} = 3,63 \times 10^{-4}$ mol/L

$$[A^-] = [H^+] = 3,63 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [HA] = 0,060 - 3,63 \times 10^{-4} = 0,0596 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(3,63 \times 10^{-4})^2}{0,0596}$$

$$K_a = 2,2 \times 10^{-6}$$

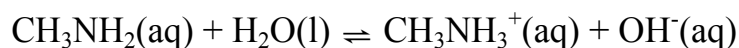
Les bases faibles et les constantes d'ionisation des bases

- on traite les bases faibles de la même façon que les acides faibles
- ex.; $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

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

- K_b est la constante d'ionisation de la base
- Exemple: Calculez le pH d'une solution de méthylamine (CH_3NH_2) à 0,26 mol/L. $K_b = 4,4 \times 10^{-4}$ pour le méthylamine.



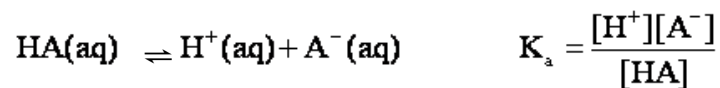
$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x, \quad [\text{OH}^-] = x, \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,26 - x \approx 0,26$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \quad \therefore \quad 4,4 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,26} \quad \therefore \quad x = 0,011$$

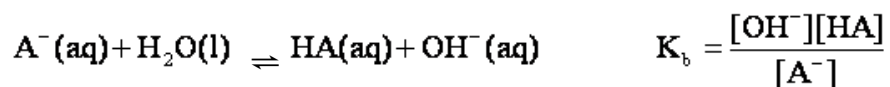
$$\text{donc } \text{pOH} = -\log(0,011) = 1,96 \text{ donc le } \text{pH} = 14,0 - 1,96 = 12,04$$

La relation entre les constantes d'ionisation des couples acide-base conjugués

- pour un acide faible



- pour sa base conjuguée



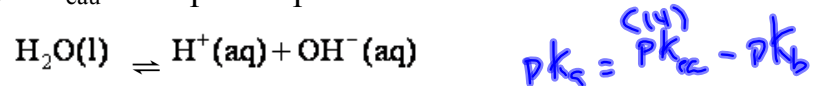
- le produit des deux constantes d'ionisation donne

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{eau}}$$

donc, $pK_a + pK_b = 14$

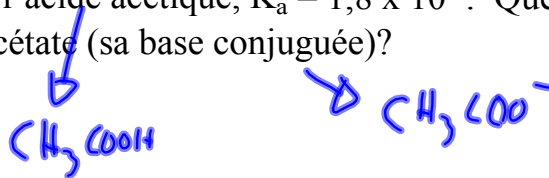
La relation entre les constantes d'ionisation des couples acide-base conjugués

- le fait que $K_a K_b = K_{\text{eau}}$ n'est pas surprenant car la somme des deux réactions est



$$K_a = \frac{K_{\text{eau}}}{K_b} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{K_{\text{eau}}}{K_a} \quad pK_b = pK_{\text{eau}} - pK_a \quad (14)$$

- Rappel: plus un acide devient fort, plus sa base conjuguée est faible, et vice versa
- Exemple: Pour l'acide acétique, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$. Quelle est la valeur de K_b pour l'anion acétate (sa base conjuguée)?
- Solution:



$$K_b = \frac{K_{\text{eau}}}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

18.1 Question d'examen BI

1. On considère la dissociation ionique de l'eau à 25 °C :



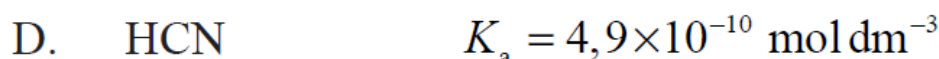
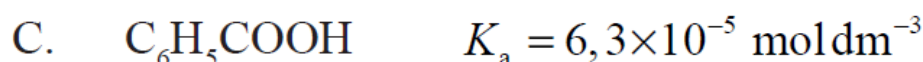
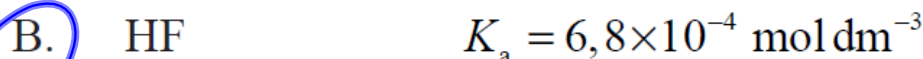
Cependant, à 37 °C, $K_w = 2,4 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. Que peut-on déduire de cette information ?

- A. Le pH de l'eau pure diminue lorsque l'eau est chauffée.
- B. L'enthalpie de dissociation ionique de l'eau est négative.
- C. $[\text{OH}^-]$ à 37 °C est inférieure à $[\text{OH}^-]$ à 25 °C.
- D. La conductivité de l'eau à 37 °C est inférieure à la conductivité à 25 °C.

2. L'ammoniac agit comme une base faible quand il réagit avec l'eau. Quelle est l'expression de K_b pour cette réaction ?

- A. $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$
- B. $\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$
- C. $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$
- D. $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

3. À la même concentration, quel acide aurait le pH le plus faible ?



18.1 Question d'examen BI

4. a) À l'aide du tableau 15 du Recueil de Données, calculez la valeur de K_a de l'acide benzoïque, C_6H_5COOH .

[1]

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,20} = 6,31 \times 10^{-5}$$

b) En vous basant sur sa valeur de K_a , exprimez si l'acide benzoïque est un acide fort ou faible et expliquez votre réponse.

[2]

acide faible
 $K_a \ll 1$ ou faible valeur de K_a

c) Déterminez la concentration des ions hydrogène et le pH d'une solution d'acide benzoïque $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$. Exprimez une supposition faite dans vos calculs.

[4]

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \quad 6,31 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,010}$$

$$[H^+] = \sqrt{6,31 \times 10^{-5} \times 0,10}$$

$$[H^+] = 7,9 \times 10^{-4} (\text{mol dm}^{-3})$$

$$pH = -\log 7,9 \times 10^{-4} = 3,10$$

Suppositions :

- changement de concentration de l'acide est négligeable ($0,010 - x \approx 0,010$) / $[C_6H_5COOH]_{\text{initiale}} = [C_6H_5COOH]_{\text{éq}}$
- la quantité de H^+ fournit par la dissociation de l'eau est considérée négligeable
- la température est de 25°C

18.1 Question d'examen BI réponses

1. A 2. D 3. B

$$4. a) K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,20} = 6,31 \times 10^{-5}$$

4. b) acide faible

$K_a \ll 1$ ou faible valeur de K_a

$$4. c) K_a = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \quad 6,31 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,010}$$

$$[H^+] = \sqrt{6,31 \times 10^{-5} \times 0,010}$$

$$[H^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$$

$$pH = -\log 7,9 \times 10^{-4} = 3,10$$

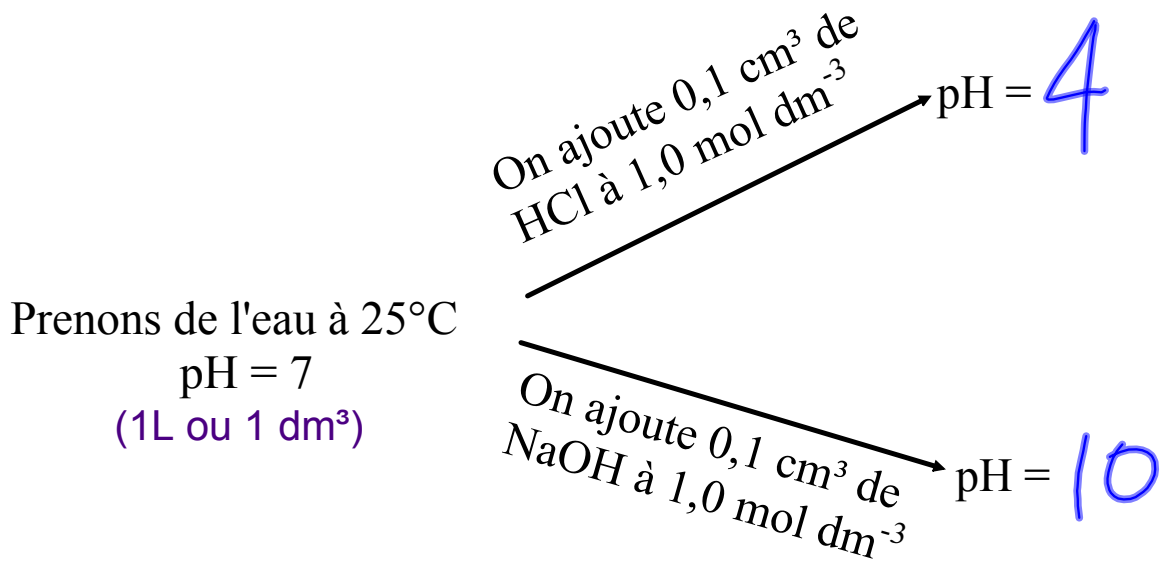
Suppositions :

- changement de concentration de l'acide est négligeable ($0,0 - x \approx 0,010$) / $[C_6H_5COOH]_{\text{initiale}} = [C_6H_5COOH]_{\text{éq}}$
- la quantité de H^+ fournit par la dissociation de l'eau est considérée négligeable
- la température est de 25°C

Solutions tampons

18.2 Les solutions tampons

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.	Notes pour les enseignants
18.2.1	Décrire la composition d'une solution tampon et expliquer son action.	3	
18.2.2	Résoudre des problèmes qui font intervenir la composition et le pH d'un tampon déterminé.	3	Seuls les exemples qui font intervenir le transfert d'un seul proton seront évalués. Les exemples proposés doivent inclure les solutions ammoniac/chlorure d'ammonium et acide éthanoïque/éthanoate de sodium. Les élèves doivent préciser les approximations faites dans les calculs relatifs à l'équilibre. L'utilisation d'équations quadratiques ne sera pas évaluée.



Les solutions tampons

une solution tampon est une solution constituée

d'un acide faible ou d'une base faible
et
d'un sel de cet acide ou de cette base

base conjuguée *acide conjugué*

une solution tampon a la capacité de maintenir son pH presque constant, malgré l'ajout de petites quantités d'acide ou de base

dans un organisme vivant, les solutions tampons jouent un rôle critique

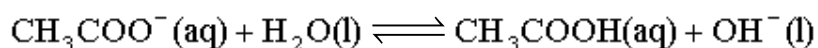
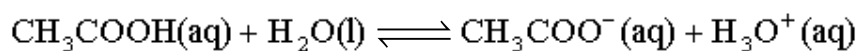
ex.; le pH du sang reste plus ou moins constant grâce à un système tampon

Les solutions tampons

dans une solution tampon, l'acide et la base ne doivent pas se neutraliser on utilise donc un couple acide-base conjuguée

imagine qu'on a une solution tampon qui a été produit en ajoutant du CH_3COOH et du CH_3COONa à l'eau pure (le CH_3COONa s'ionise et devient $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ et $\text{Na}^+(\text{aq})$)

dans l'eau pure, les hydrolyses se font très peu, i.e., les réactifs restent intacts



dans une solution tampon, ces hydrolyses deviennent même moins importantes, car selon le principe de le Chatelier:

le $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ supprime l'hydrolyse du $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$

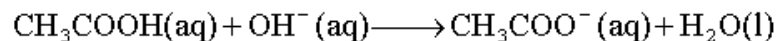
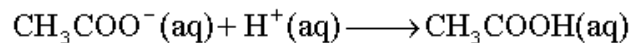
le $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ supprime l'hydrolyse du $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/buffer12.swf>



Les solutions tampons

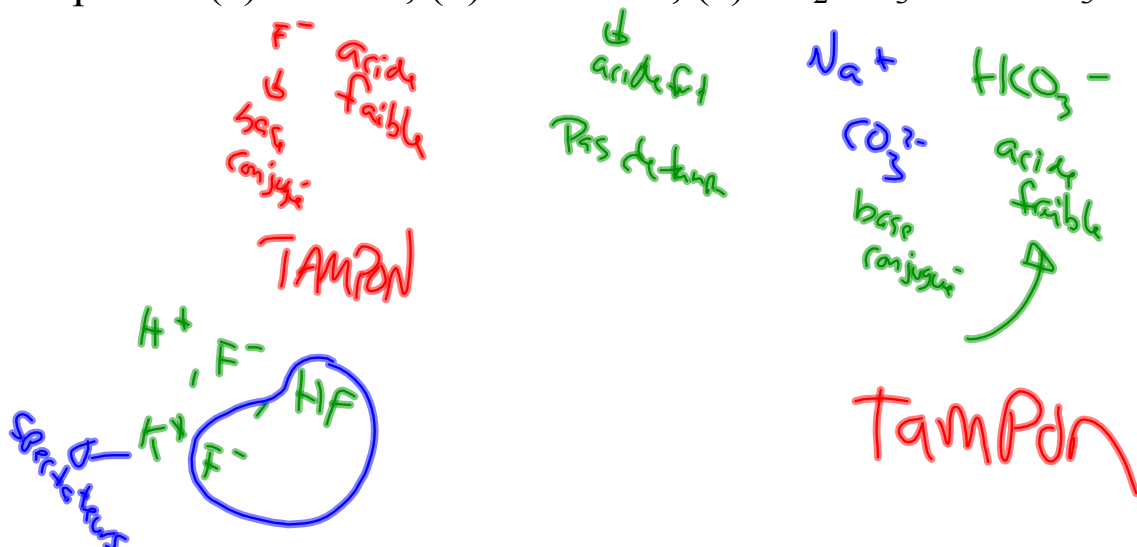
une solution tampon comme notre système $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ est capable de garder le pH plus ou moins constant car, lors de l'ajout de $\text{H}^+(\text{aq})$ ou $\text{OH}^-(\text{aq})$, les réactions suivantes se produisent



i.e., le CH_3COO^- neutralise les $\text{H}^+(\text{aq})$ et le CH_3COOH neutralise les $\text{OH}^-(\text{aq})$ donc le pH de la solution tampon ne change pas appréciablement lorsqu'on ajoute des acides et des bases

le pouvoir tampon est la capacité de la solution tampon à neutraliser de l'acide ou de la base

Exemple: Lesquelles des solutions suivantes sont des systèmes tampons? (a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$



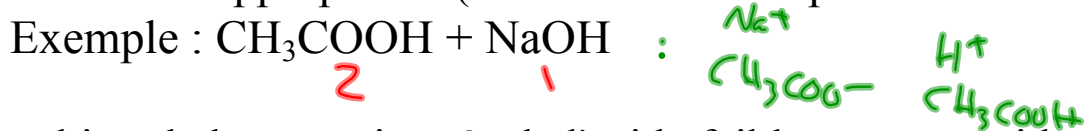
Comment créer une solution tampon

Il y a 3 façons de créer une solution tampon acide à pH connu:

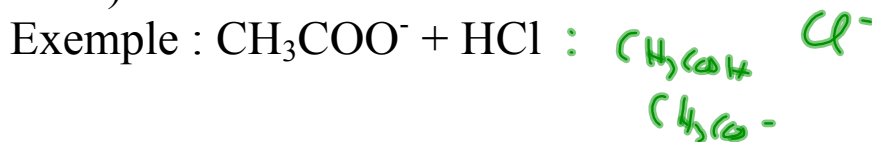
1. combiner un acide faible et le sel provenant de sa base conjuguée (+ acide fort) dans les concentrations appropriées.



2. combiner un acide faible avec une base forte dans les concentrations appropriées. (≈ 2 acides faibles pour 1 base forte)



3. combiner la base conjuguée de l'acide faible avec un acide fort dans les concentrations appropriées. (≈ 2 bases faibles pour 1 acide fort)



La solution avec le meilleur pouvoir tampon est celle où
 $[\text{acide faible}] = [\text{base conjuguée}]$

Évidemment, on peut appliquer ces 3 méthodes pour créer une solution tampon alcaline (base); on n'a qu'à inverser les acides et les bases dans les 3 méthodes précédentes.

Équations de Henderson-Hasselbalch

À partir de l'équation de la constante de dissociation, K_a , on peut déduire une équation plus pratique pour déduire le pH d'une solution tampon.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \longrightarrow [H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

Un rappel que les concentrations devraient être à l'équilibre mais que l'on peut supposer que $[HA]_{\text{équilibre}} \approx [HA]_{\text{initiale}}$ et que $[A^-]_{\text{équilibre}} \approx [\text{sel de la base conjuguée}]_{\text{initiale}}$

$$[H^+] = \frac{K_a[\text{acide}]}{[\text{sel}]} \quad -\log[H^+] = -\log K_a + -\log \frac{[\text{acide}]}{[\text{sel}]}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{sel}]} \quad \text{ou} \quad pH = pK_a + \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]}$$

$$[OH^-] = \frac{K_b[\text{base}]}{[\text{sel}]} \quad pOH = pK_b + \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{base}]}$$

Influence du rapport [acide(ou base)]/[sel]

http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/buffer/1507.html



Les solutions tampons

• Exemple:

a) Calculez le pH du système tampon suivant: NH_3 à 0,30 mol/L et NH_4Cl à 0,36 mol/L.

b) Que devient le pH si l'on verse 20,0 mL de NaOH à 0,050 mol/L dans 80,0 mL de la solution tampon?

• Solution: a) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \longleftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \quad K_a = 5,6 \times 10^{-10}$? $pK_a = 9,25$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \therefore [\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(5,6 \times 10^{-10})(0,36)}{(0,30)}$$

$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$

$? pK_a + pK_b = 14$

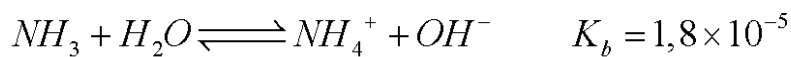
$$[\text{H}^+] = 6,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \text{pH} = 9,17$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \therefore \text{pH} = 9,25 + \log \frac{0,30}{0,36}$$

$$\text{pH} = 9,17$$

ou on peut passer par le K_b de la base...



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \therefore [\text{OH}^-] = \frac{K_b[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(1,8 \times 10^{-5})(0,30)}{(0,36)}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,5 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pOH} = 4,82 \quad \therefore \text{pH} = 9,18$$

ou

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad \therefore \text{pOH} = 4,75 + \log \frac{0,36}{0,30}$$

$$\text{pOH} = 4,83 \quad \therefore \text{pH} = 9,17$$

Les solutions tampons

Solution b): Si l'on verse 20,0 mL de NaOH à 0,050 mol/L dans 80,0 mL de la solution tampon:

on ajoute (0,020 L)(0,050 mol/L) = 0,0010 mol de OH⁻

on avait (0,080 L)(0,30 mol/L) = 0,0240 mol de NH₃

on avait (0,080 L)(0,36 mol/L) = 0,0288 mol de NH₄⁺

le OH⁻ va "consommer" du NH₄⁺ et produire le NH₃

en mol	OH ⁻	NH ₄ ⁺	\longrightarrow	NH ₃	H ₂ O
initiale	0,0010	0,0288		0,0240	
variation	- 0,0010	- 0,0010		+ 0,0010	
finale	0	0,0278		0,0250	

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

$$pH = 9,25 + \log \frac{0,250}{0,278}$$

$pH = 9,20$



$$\therefore [NH_3] = \frac{(0,0240 + 0,0010) \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,250 \text{ mol/L}$$

$$[NH_4^+] = \frac{(0,0288 - 0,0010) \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,278 \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{K_a [NH_4^+]}{[NH_3]} = 6,2 \times 10^{-10} \quad \therefore \text{pH} = 9,21$$

N.B. si dans l'exemple précédent on avait ajouté cette même quantité de OH⁻ à 80,0 mL d'eau pure:

$$[OH^-] = (0,0010 \text{ mol}) / (0,100 \text{ L}) = 0,01 \text{ mol/L} ; [H^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L},$$

donc le pH = 12,00

dans l'eau pure, on va de pH = 7,00 à pH = 12,00

dans la solution tampon, on va de pH = 9,17 à pH = 9,21

Exemple 2

Donne 2 façons de créer 100 cm³ d'une solution tampon de pH = 4,00 à l'aide de l'acide méthanoïque.

$$pH = pK_a + \log \frac{[sel]}{[acide]} \quad 4,00 = 3,75 + \log \frac{[sel]}{[acide]}$$

$$0,25 = \log \frac{[sel]}{[acide]}$$

$$10^{0,25} = \frac{[sel]}{[acide]}$$

$$1,778... = \frac{[sel]}{[acide]}$$

Donc,

1. Ajouter des quantités égales d'acide méthanoïque et de la solution de HCOONa de concentration respectant le rapport [sel]/[acide], soit 1,778...

2. Ajouter des quantités respectant le rapport [sel]/[acide], soit 1,778 d'acide méthanoïque et d'une solution de HCOONa à concentration égale.

N.B. Même raisonnement avec acide méthanoïque et base forte (NaOH)

Facteurs influençant les solutions tampons

1. Dilution : La dilution n'influence pas le K_a ou le K_b et n'influence pas le ratio [acide(ou base)]/[sel] donc, la dilution n'influence pas le pH de la solution tampon. Cependant, une solution tampon diluée va avoir un moins grand pouvoir tampon.

2. Température : Comme la température influence le K_a ou le K_b , la température affecte le pH de la solution tampon.

Animation et résumé des solutions tampons

http://www.wwnorton.com/college/chemistry/gilbert2/tutorials/interface.asp?chapter=chapter_16&folder=buffers



18.2 Questions de type examen BI

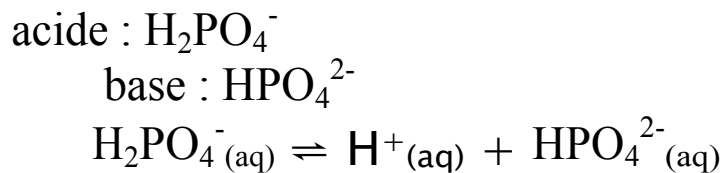
1. Laquelle (Lesquelles) des solutions suivantes peut-on ajouter à 50 cm^3 de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ pour préparer une solution tampon ?

- I. 50 cm^3 de $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ ✓
 II. 25 cm^3 de $\text{NaOH}(\text{aq})$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ ✓
 III. 50 cm^3 de $\text{NaOH}(\text{aq})$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ ✗

- A. I uniquement **B.** I et II uniquement
 C. II et III uniquement D. I, II et III

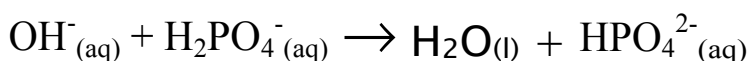
2. Les solutions tampons résistent à de petites variations de pH. On peut préparer un tampon au phosphate en dissolvant NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 dans l'eau, dans laquelle NaH_2PO_4 produit l'ion acide et Na_2HPO_4 produit l'ion de la base conjuguée.

a) Déduisez les ions acide et base conjuguée qui constituent le tampon au phosphate et exprimez l'équation ionique qui représente ce tampon.



b) Décrivez comment le tampon au phosphate réduit l'influence de l'addition d'une base forte, $\text{OH}^-(\text{aq})$, au tampon. Illustrez votre réponse au moyen d'une équation ionique.

base forte (OH^-) est remplacée par base faible (HPO_4^{2-} , ce qui minimise l'effet) / base forte réagit avec l'acide du tampon/ l'équilibre en a) se déplace vers la droite	[2]
---	-----



c) Décrivez comment le tampon au phosphate réduit l'influence de l'addition d'un acide fort, $\text{H}^+(\text{aq})$, au tampon. Illustrez votre réponse au moyen d'une équation ionique.

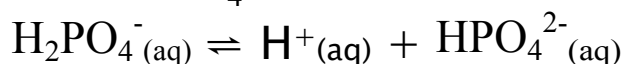
[2]

18.2 Questions de type examen BI réponses

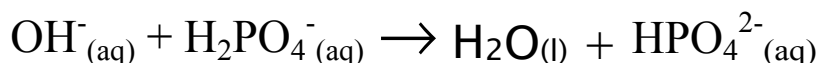
1. B

2. a) acide : H_2PO_4^-

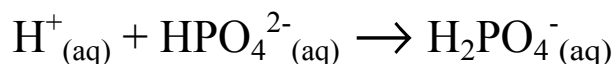
base : HPO_4^{2-}



2. b) base forte (OH^-) est remplacée par base faible (HPO_4^{2-} , ce qui minimise l'effet) / base forte réagit avec l'acide du tampon/ l'équilibre en a) se déplace vers la droite



2. c) acide fort (H^+) est remplacé par acide faible (H_2PO_4^- , ce qui minimise l'effet) / acide fort réagit avec la base du tampon / l'équilibre en a) se déplace vers la gauche



18.3 L'hydrolyse des sels

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.	Notes pour les enseignants
18.3.1	Déduire si des sels dissous conduisent à l'apparition d'une solution aqueuse acide, basique ou neutre.	3	Les exemples proposés doivent inclure les quatre types de sels obtenus par combinaison d'un acide fort ou faible avec une base forte ou faible. L'influence de la densité de charges des cations des groupes 1, 2 et 3 et des éléments du bloc d devrait également être envisagée. Par exemple : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

Les propriétés acido-basiques des sels

La réaction de neutralisation entre un acide et une base produit un sel (+ eau). Ce sel est un composé ionique d'où le cation provient de la base (M^+ , acide conjugué) et l'anion de l'acide (A^- , base conjuguée)

l'hydrolyse d'un sel est la réaction entre un anion et/ou un cation dérivé(s) du sel, et l'eau

pour un sel ou le cation est l'acide conjugué d'une base forte et l'anion est la base conjuguée d'un acide fort, les ions du sel ne réagissent pas avec l'eau et le $\text{pH} \approx 7,0$

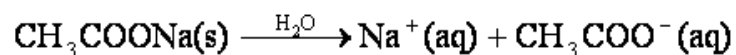
ex.; NaNO_3 est produit par la réaction entre NaOH et HNO_3

lors de sa dissociation:
$$\text{NaNO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$$

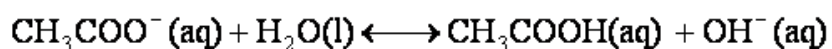
les ions produits n'interagissent pas avec l'eau, on dit que ce sel est neutre.

Les sels qui produisent des solutions basiques

- ex.; lorsqu'on dissout l'acétate de sodium dans l'eau



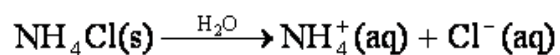
le cation Na^+ ne réagit pas avec l'eau,
mais l'anion CH_3COO^- réagit avec l'eau



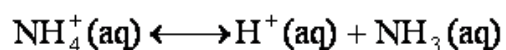
- la solution devient basique
- on dit que ce sel est un sel basique

Les sels qui produisent des solutions acides

ex.; lorsqu'on dissout le chlorure d'ammonium dans l'eau



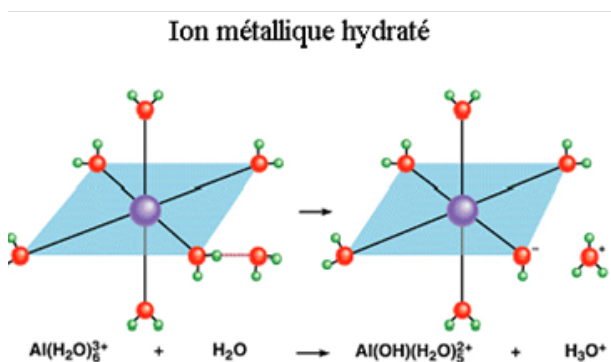
l'anion Cl^- ne réagit pas avec l'eau,
mais le cation NH_4^+ se dissocie partiellement



la solution devient acide

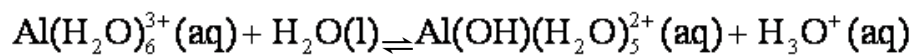
on dit que ce sel est un sel acide

Les sels qui produisent des solutions acides



- lorsqu'un petit cation de charge élevée (tel que Al^{3+} , Be^{2+} , ou métal de transition comme Fe^{3+}) est dissout dans l'eau, l'ion est hydraté et les molécules d'eau attachées au cation deviennent plus acides car le cation attire la densité des liaisons OH de l'eau et les affaiblit

- ex.;



$$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Les sels dont le cation et l'anion s'hydrolysent

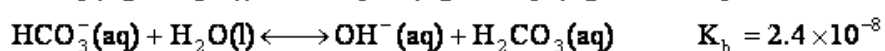
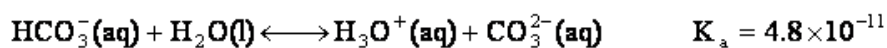
si le cation et l'anion réagissent dans l'eau, ce sont les forces relatives de la base et de l'acide du sel qui détermineront le pH de la solution

si $K_b > K_a$: solution basique

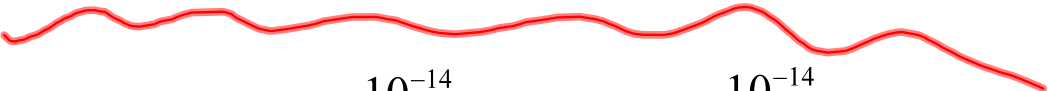
si $K_b < K_a$: solution acide

si $K_b \approx K_a$: solution presque neutre

pour un ion amphotère, la constante d'ionisation la plus grande dominera ex.;



donc une solution de bicarbonate de sodium est basique



$$\text{rappels: } K_a = \frac{10^{-14}}{K_b} \quad \text{ou} \quad K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

où a et b représentent un acide et sa base conjuguée

- Exemple: Prédisez le pH ($\text{pH} > 7$, < 7 , ou ≈ 7) des solutions salines suivantes: (a) LiClO_4 , (b) Na_3PO_4 , (c) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (d) NH_4CN .

Les propriétés acido-basiques des sels

- Exemple: Prédisez le pH ($\text{pH} > 7$, < 7 , ou ≈ 7) des solutions salines suivantes:
- (a) LiClO_4 , (b) Na_3PO_4 , (c) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (d) NH_4CN .

• Solution: HClO_4

H_3PO_4

(a) LiOH et HClO_4 sont des base et acide forts, donc le sel est neutre: $\text{pH} \approx 7$.

(b) PO_4^{3-} est la base conjuguée d'un acide faible (HPO_4^{2-}): $\text{pH} > 7$.

(c) Al^{3+} devient $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ qui est un acide avec un $K_a = 1,3 \times 10^{-5}$. $\text{pH} < 7$

(d) NH_4^+ est un acide faible avec un $K_a = (1,0 \times 10^{-14}) / (1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$.

CN^- est une base faible avec un $K_b = (1,0 \times 10^{-14}) / (4,9 \times 10^{-10}) = 2,0 \times 10^{-5}$.

La base dominera: $\text{pH} > 7$.

18.3 Questions de type examen BI

1. Lequel des composés suivants formera une solution basique une fois dissous dans l'eau ?

A. NaCl B. NH_4Cl C. CH_3COONa D. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

2. Quelle solution aqueuse a un pH inférieur à 7 ?

A. $\text{KNO}_3(\text{aq})$ B. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
 C. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3(\text{aq})$ D. $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$

3. Les valeurs approximatives du pH de quatre solutions aqueuses équimolaires de sels sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Solution	A	B	C	D
pH	2	6	7	9

Les solutions sont énumérées ci-après. Attribuer à chaque solution la lettre (A, B, C ou D) qui convient, en indiquant la lettre appropriée à la suite du nom de la solution. Justifie tes choix.

bromure de potassium

C

éthanoate de potassium

D

chlorure de fer (II)

B

chlorure de fer (III)

A

18.3 Questions de type examen BI réponses

1. C 2. C

bromure de potassium : C

K^+ : cation neutre de base forte + Br^- : anion neutre d'acide fort /
sel neutre car formé d'un acide fort et d'une base forte

éthanoate de potassium : D

K^+ : cation neutre de base forte + CH_3COO^- : anion (base conjuguée)
d'acide faible / sel basique car formé d'un acide faible et d'une base
forte / $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

chlorure de fer (II) : B

chlorure de fer (III) : A

sel acide car formé d'un acide fort et d'une base faible/ ion Fe^{2+} , Fe^{3+}
peut agir comme un acide de Lewis avec l'eau

$FeCl_3$ est plus acide que $FeCl_2$ car la charge de l'ion Fe est plus
grande dans $FeCl_3$ (Fe_{3+})

18.4 Les titrages acide-base

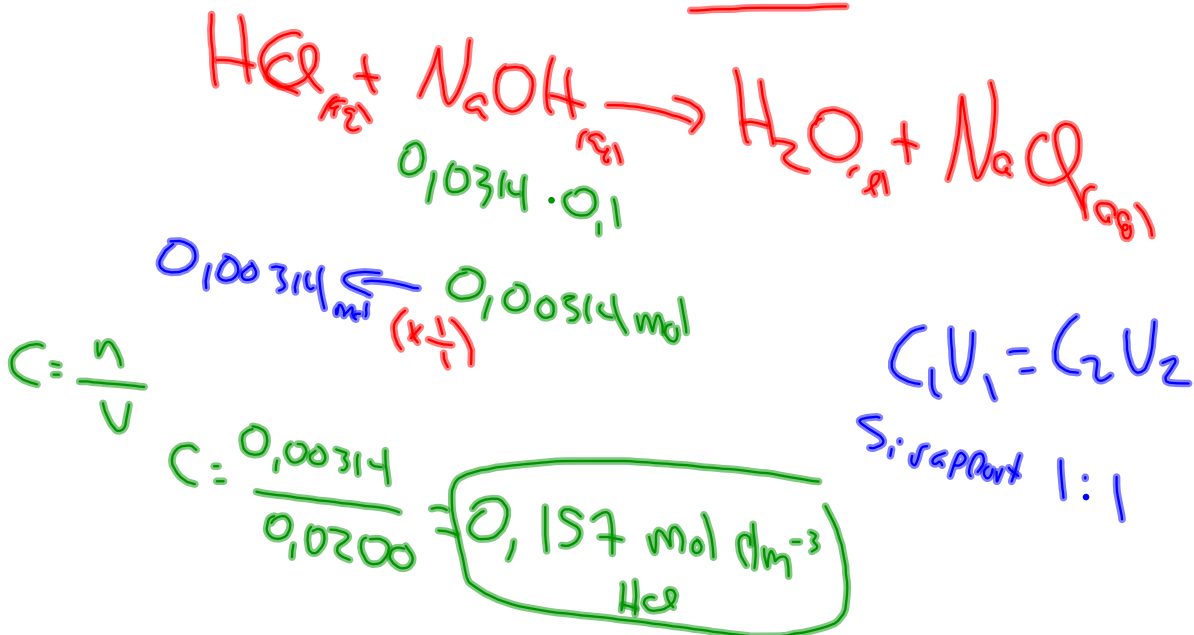
	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.	Notes pour les enseignants
18.4.1	Esquisser l'allure générale des graphiques représentant l'évolution du pH en fonction du volume dans le cas de titrages impliquant des acides et des bases fort(e)s et faibles et expliquer leurs caractéristiques importantes.	3	Seuls les exemples qui font intervenir le transfert d'un seul proton seront évalués. Les caractéristiques importantes sont : <ul style="list-style-type: none"> • l'interception avec l'axe du pH ; • le point d'équivalence ; • la zone tampon ; • les points où $pK_a = pH$ ou $pK_b = pOH$.

Titration : technique servant à déterminer empiriquement la concentration d'une solution de concentration inconnue

$$n = C \cdot V$$

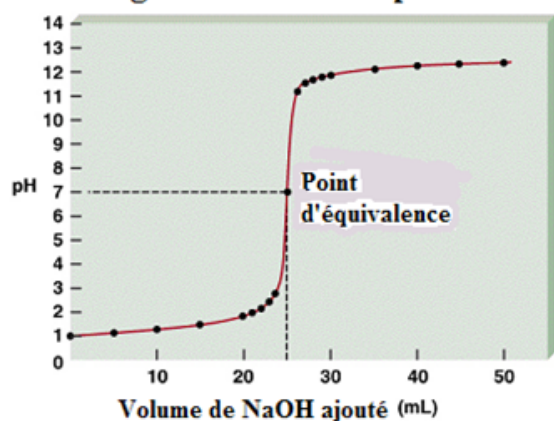
Stoechiométrie de neutralisation

Quelle est la concentration d'une solution de HCl si 31,4 cm³ de NaOH à 0,100 mol dm⁻³ ont été nécessaires pour neutraliser 20,0 cm³ de l'acide?

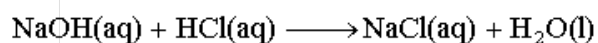


Le titrage acide fort-base forte

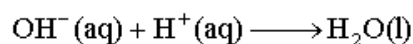
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.
pH du titrage d'un acide fort par une base forte



• ex.;



ou



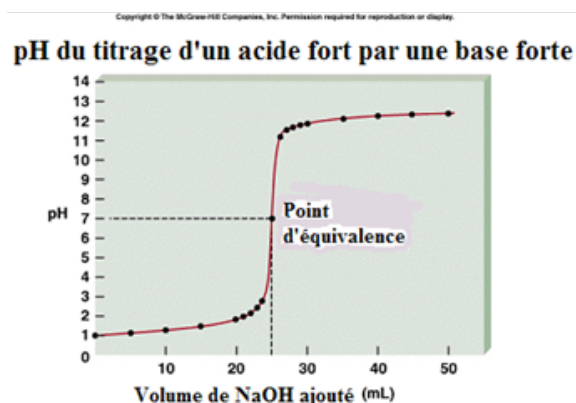
- le point d'équivalence est le point où des quantités équimolaires d'acide et de base ont réagi (dans ce cas, pH=7,00)

Simulation de titrage

http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/stoichiometry/a_b_phtitr.html



Le titrage acide fort-base forte



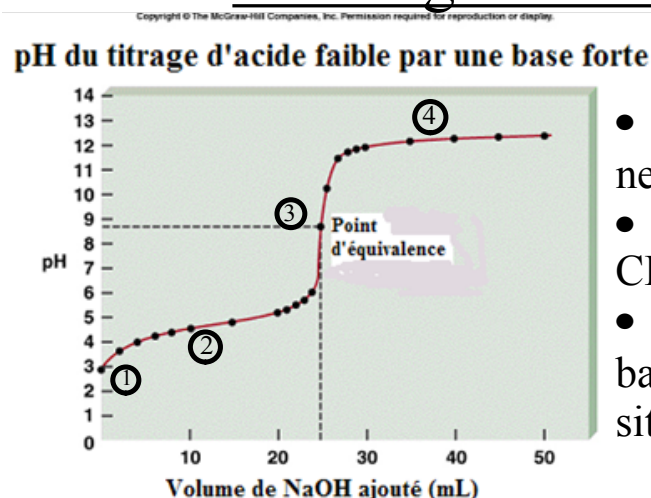
- la courbe de titrage monte en flèche près du point d'équivalence car $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$ mol/L et l'ajout d'une petite quantité de OH^- ou de H^+ peut provoquer une forte augmentation de $[OH^-]$ ou $[H^+]$
- dans les autres régions de la courbe de titrage, le pH change lentement car soit $[OH^-]$ ou $[H^+]$ est élevée, et est beaucoup moins affectée par l'ajout d'acide ou de base
- près du point d'équivalence, l'ajout d'une goutte d'acide ou de base peut provoquer un changement de quelques unités de pH

Tutoriel titrage acide fort-base forte

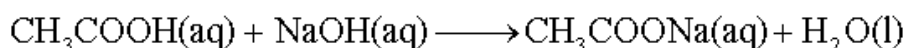
http://www.wwnorton.com/college/chemistry/gilbert2/tutorials/interface.asp?chapter=chapter_16&folder=strong_titrations



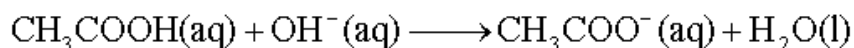
Le titrage acide faible-base forte



- au point d'équivalence, le OH^- a neutralisé tout le CH_3COOH
- tout le CH_3COOH est converti en CH_3COO^-
- parce que le $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$ est une base faible, le point d'équivalence se situe à un pH supérieur à 7



ou



tutoriel titrage acide faible-base forte

http://www.wwnorton.com/college/chemistry/gilbert2/tutorials/interface.asp?chapter=chapter_16folder=weak_titrations



courbe de titrage

http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/titrationCurve/1502.html



① pH initial : 2,88 \Rightarrow acide faible

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 1,7 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0,10}$$

$$[H^+] = 1,3 \times 10^{-3} \quad \therefore \quad pH = 2,88$$

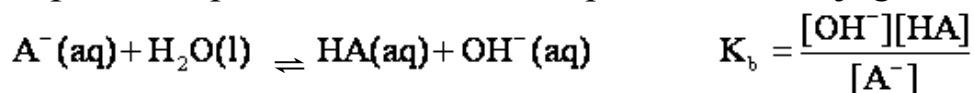
② pH reste relativement constant : zone tampon ($pH = pK_a \pm 1$)
à mi-titrage (12,5 mL), $pH = pK_a$

$$pH = pK_a + \log \frac{[sel]}{[acide]} \quad [sel] = [acide]$$

$$pH = 4,76 + \log 1 \quad pH = 4,76$$

③ zone de virage ; pH change drastiquement mais moins
qu'avec un titrage acide fort-base forte
pH du point d'équivalence est supérieur à 7

Au point d'équivalence il ne reste que la base conjuguée



$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad K_b = \frac{10^{-14}}{1,7 \times 10^{-5}} = 5,9 \times 10^{-10}$$

volume initial : 25cm^3

$$[A^-] = \frac{25\text{cm}^3 \times 0,10\text{mol dm}^3}{50\text{cm}^3} = 5,9 \times 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0,050}$$

$$[A^-] = 0,050\text{mol dm}^3$$

$$[OH^-] = 5,4 \times 10^{-6} \quad \therefore \quad pOH = 5,26 \therefore pH = 8,74$$

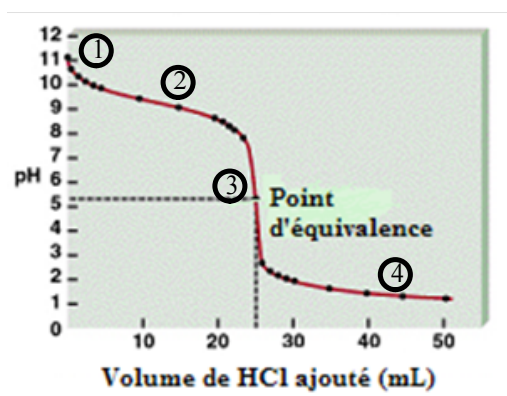
- ④ après la neutralisation la courbe s'applatit à un pH élevé (base forte)

$$pOH = -\log[OH^-] \quad [OH^-] = \frac{15\text{cm}^3 \times 0,1\text{mol dm}^3}{40\text{cm}^3}$$

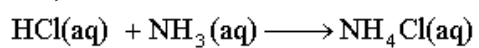
$$[OH^-] = 0,0375 \quad \therefore \quad pOH = 1,43 \therefore pH = 12,57$$

Le titrage base faible-acide fort

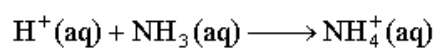
- ① pH initial : 11 \Rightarrow base faible
- ② pH reste relativement constant : zone tampon ($pH = pK_b \pm 1$)
à mi-titrage (12,5 mL), $pH = pK_b$
- ③ zone de virage ; pH change drastiquement mais moins qu'avec un titrage acide fort-base forte
pH du point d'équivalence est inférieur à 7
- ④ après la neutralisation la courbe s'applatit à un pH bas (acide fort)



- ex.;



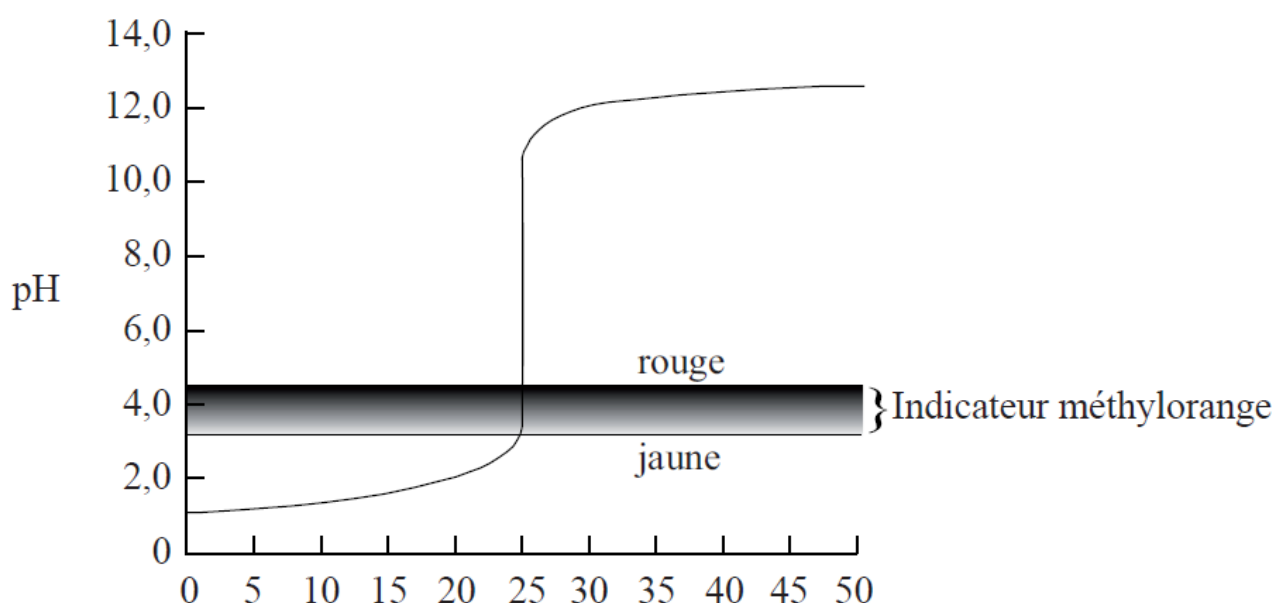
ou



- au point d'équivalence, le H^+ a neutralisé tout le NH_3
- tout le NH_3 est converti en NH_4^+
- parce que le NH_4^+ est un acide faible, le point d'équivalence se situe à un pH inférieur à 7

18.4 Questions de type examen BI

1. Le graphique ci-dessous présente la courbe de titrage de 25 cm^3 d'acide chlorhydrique $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ par l'hydroxyde de sodium de concentration $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Le méthylorange a été utilisé comme indicateur pour déterminer le point d'équivalence. Le méthylorange possède une zone de pH comprise entre 3,2 et 4,4.



Si on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide éthanoïque de même volume et de même concentration, quelle propriété du titrage demeure la même ?

- A. Le pH initial
- B. Le pH au point d'équivalence
- C. Le volume de la base forte, NaOH, nécessaire pour atteindre le point d'équivalence
- D. La couleur du mélange du titrage juste avant d'atteindre le point d'équivalence

C

18.4 Questions de type examen BI

2. On place une solution d'ammoniac $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ dans un récipient et on la titre avec une solution d'acide chlorhydrique $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.

a) Expliquez pourquoi le pH de la solution d'ammoniac est inférieur à 13.

[2]

b) Estimez le pH au point d'équivalence pour le titrage de l'acide chlorhydrique par l'ammoniac et expliquez votre raisonnement.

[2]

c) Exprimez l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau et écrivez l'expression de K_b pour $\text{NH}_3(\text{aq})$.

[2]

d) Quand la moitié de l'ammoniac est neutralisée (le point de demi-équivalence), le pH de la solution est de 9,25. Déduisez la relation entre $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ au point de demi-équivalence.

[1]

e) Déterminez $\text{p}K_b$ et K_b de l'ammoniac en vous basant sur le pH au point de demi-équivalence.

[3]

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= 9,25 \\
 \text{p}K_b + \text{p}K_a &= 14 \\
 \text{p}K_b &= 14 - 9,25 \\
 \text{p}K_b &= 4,75 \\
 K_b &= 10^{-4,75} \\
 K_b &= 1,78 \times 10^{-5} \\
 &= 1,8 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

18.4 Questions de type examen BI

Réponses

1. C

2. a) NH_3 est une base faible/partiellement dissociée;
alors $[\text{OH}^-] < 0,1$ et $\text{pOH} > 1 \rightarrow \text{pH} < 13$

2. b) $\text{pH} \approx 5$;
titrage acide fort-base faible, NH_4^+ (acide faible) présent après titrage

2. c) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

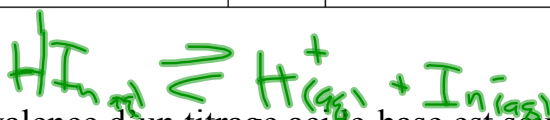
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

2. d) $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$

2. e) $\text{pOH} = 14,00 - 9,25 = 4,75$;
 $\text{p}K_b (= \text{pOH}) = 4,75$;
 $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$

18.5 Les indicateurs colorés

	Énoncé d'évaluation	Obj. Spéc.	Notes pour les enseignants
18.5.1	Décrire qualitativement le fonctionnement d'un indicateur acide-base.	2	Se référer à une réaction du type $\text{HIn}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> couleur A couleur B </div>
18.5.2	Exprimer et expliquer de quelle manière la zone de pH correspondant au virage d'un indicateur est en rapport avec la valeur de son pK _a .	3	
18.5.2	Identifier l'indicateur approprié à un titrage étant donné le point d'équivalence du titrage et la zone de pH de l'indicateur.	2	Des exemples d'indicateurs sont présentés dans le Recueil de données de chimie.



- le point d'équivalence d'un titrage acide-base est souvent indiqué par le changement de couleur d'un indicateur coloré
- un indicateur est habituellement un acide (ou parfois une base) organique faible où la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes
- dans un milieu acide, la solution prend la couleur de la forme acide de l'indicateur
- dans un milieu basique, la solution prend la couleur de la forme basique de l'indicateur
- le zone de virage (zone de pH où la couleur change) correspond au pK_a de l'indicateur
 $\rightarrow \text{pK}_a \pm 1$
- pour un titrage donné, on veut choisir un indicateur où la zone de virage correspond au pH du point d'équivalence

Les indicateurs acido-basiques

Exemple: À l'aide du tableau dites quels indicateurs vous utiliseriez pour les titrages suivants: (a) entre HBr et NH₃, (b) entre HNO₃ et NaOH, (c) entre HNO₂ et KOH.

fort

*fort
pH ≈ 5 faible*

fort

fort

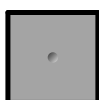
faible

- (a) HBr et NH₃ est acide fort-base faible, donc le point d'équivalence se situe à pH < 7. On veut un indicateur avec une zone de virage où pH < 7 (par exemple, méthylorange)
- (b) HNO₃ et NaOH est acide fort-base forte, donc le point d'équivalence se situe à pH = 7. On veut donc un indicateur avec une zone de virage d'environ pH = 7 (par exemple, bleu de bromothymol)
- (c) HNO₂ et KOH est acide faible-base forte, donc le point d'équivalence se situe à pH > 7. On veut donc un indicateur avec une zone de virage où pH > 7 (par exemple, phénolphtaléine)

18.5 Questions de type examen BI

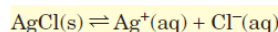
1. L'indicateur HIn est utilisé dans un titrage entre un acide et une base. Quelle proposition est correcte à propos de la dissociation de l'indicateur HIn ?

- A. Dans une solution fortement basique, la couleur B serait observée.
- B. Dans une solution fortement acide, la couleur B serait observée.
- C. $[\text{In}^-]$ est plus grande que $[\text{HIn}]$ au point d'équivalence.
- D. Dans une solution faiblement acide, la couleur B serait observée.



K_{ps} →

We can quantitatively determine the concentration of various chemical species, such as heavy-metal ions, phosphates and nitrates, when they form precipitates in water. In a reaction in which a precipitate is formed, the precipitate dissolves to some extent, which allows for a dynamic equilibrium to be established between the precipitate and dissolved ion. Solubilities can therefore be expressed in terms of equilibrium constants. The equilibrium between solid silver chloride and its saturated solution is given:



The equilibrium constant for this heterogeneous equilibrium is called the **solubility product**, K_{sp} , and can be written for slightly or nearly insoluble ionic compounds:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Recall from your study of equilibrium that solids do not appear in equilibrium constants.

Generally the solubility product for a salt M_mN_n is shown as:

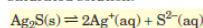
$$K_{\text{sp}} = [\text{M}]^m[\text{N}]^n$$

Worked example 1

Calculate the solubility of a solution of Ag_2S that has a solubility product of 6.3×10^{-51} .

Solution

Step 1: Write the equation for the equilibrium between the solid and its saturated solution.



Step 2: Write the solubility product expression.

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-51}$$

Step 3: If the assumption is made that $[\text{S}^{2-}]$ is x , then $[\text{Ag}^+]$ must be twice $[\text{S}^{2-}]$, since the mole ratio is 2:1, so $[\text{Ag}^+] = 2x$.

$$K_{\text{sp}} = (2x)^2(x) = 6.3 \times 10^{-51}$$

Step 4: Factor out the coefficient and combine the pronumerals.

$$K_{\text{sp}} = 4x^3$$

Step 5: Solve for x .

$$\begin{aligned} x^3 &= \frac{K_{\text{sp}}}{4} \\ &= \frac{6.3 \times 10^{-51}}{4} \\ &= 1.6 \times 10^{-51} \quad (\text{taking the cube root}) \\ x &= 1.2 \times 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Step 6: Calculate the mass of silver ions that dissolves in 1 dm^3 of solution.

$$\begin{aligned} m &= n \times M \\ &= (1.2 \times 10^{-17} \text{ mol})(107.87 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.3 \times 10^{-15} \text{ g} \end{aligned}$$

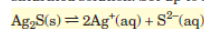
This relatively small mass of silver ions means that its precipitation is very efficient. The amount of silver ions in solution can be reduced even further by an effect called the **common ion effect**. The common ion effect explains the reduction of the solubility of one salt by the addition of a common ion.

Worked example 2

Calculate the solubility of Ag_2S in a 0.15 mol dm^{-3} solution of AgNO_3 .

Solution

Step 1: Write the equation for the equilibrium between the solid and its saturated solution. Set up to solve for a traditional equilibrium problem.



Volume = 1.00 dm^3	Reactants	Products	
	$\text{Ag}_2\text{S(s)}$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$
Molar ratio	1	2	1
$[\text{I}]_0$ (mol dm^{-3})	(not included as it is a solid)	0.15	0
Change		+ $2x$	+ x
$[\text{I}]_{\text{eq}}$ (mol dm^{-3})		$0.15 + 2x$	$0 + x$

Step 2: Write the solubility product expression.

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-51}$$

Step 3: Substitute in the known entities.

$$6.3 \times 10^{-51} = (0.15 + 2x)^2(x)$$

Step 4: Rearrange for x .

$$x = \frac{6.3 \times 10^{-51}}{(0.15 + 2x)^2}$$

Step 5: Make assumptions that as Ag_2S is only slightly soluble we would expect $2x$ to be very small compared to 0.15; therefore its value will be negligible compared to 0.15, so we can ignore it.

$$x = \frac{6.3 \times 10^{-51}}{(0.15)^2}$$

Step 6: Solve for x , the solubility of silver ions, remember in regular solution (worked example 1) the value was $1.2 \times 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$.

$$x = 2.5 \times 10^{-49} \text{ mol dm}^{-3}$$

We can see that the solubility is indeed reduced when a common ion is added to solution.