

CHAPITRE IV: Calcul du pH des solutions

IV.1 Calcul du pH des solutions aqueuses

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :

- des espèces présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acido-basique,

-des équilibres auxquels ces espèces participent,

-des relations existantes entre leurs concentrations. Il s'agit de :

*La loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibre,

*l'expression de la neutralité électrique de la solution,

*l'expression de la conservation de la matière lorsque intervient une dissociation. La solution mathématique exacte n'a pas un grand intérêt, car le pH ne se mesure pas avec une précision supérieure à 0,01 unité. On pratique habituellement des approximations:

La 1^{ère} approximation: En milieu acide, elle consiste à négliger la quantité d'ions H_3O^+ provenant de

la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide. Ce qui revient en

définitive à négliger le terme $[OH^-]$. De même, en milieu basique, on peut négliger la concentration des ions OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base.

Ce qui revient en définitive à négliger le terme $[H_3O^+]$. Quand peut on faire cette approximation ?

La 1^{ère} approximation est largement justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide ou la base est extrêmement dilué les ions H_3O^+ (ou OH^-) provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide ou la base).

La 2^{ème} approximation dépend de la force de l'acide étudié :

* Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste pratiquement plus de molécules AH et sa concentration $[AH]$ peut être négligée devant $[A^-]$.

* Si l'acide AH est faible et peu dissocié on peut négliger la forme dissociée $[A^-]$

devant la forme non dissociée $[AH]$.

Quand peut on faire la 2^{ème} approximation ?

On admet en général, que $[A^-]$ est négligeable devant $[AH]$ si elle est au moins dix fois plus petite qu'elle. Pour un acide faible cette condition se traduit par

$$K_a / C_0 \leq 0,01.$$

Pour une base faible la condition de validité de devient

$$K_b / C_0 \leq 0,01.$$

IV.2 Calcul du pH des solutions acides :

IV.2.1 Acide fort



L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [A^-]$

La relation de neutralité électrique $[H_3O^+] = [A^-]$ (1^{ère} approx.).

En définitive $[H_3O^+] = C_0$.

D'où $pH = -\log C_0$

Exemple : Calculer le pH d'une solution de HCl de concentration 0.1M.

Solution :

Le $pH = -\log 0.1 = 1$

IV.2.2 Acides faible et peu dissocié :

($[A^-] \ll [AH]$) Dans une solution d'un acide faible AH

• Deux équilibre coexistent : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

• Les espèces présentes sont : AH, A^- , H_3O^+ , OH^- et H_2O .

• Il existe entre leurs concentrations les relations:

* loi d'action de masse :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad \text{et} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

* neutralité électrique : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

* conservation de la matière : $C_0 = [AH] + [A^-]$

Si l'acide faible est peu dissocié ($[A^-] \ll [AH]$ 2^{ème} approx.) la relation de la conservation de matière devient $C_0 = [AH]_0$ et comme $[H_3O^+] = [A^-]$ (1^{ère} approx.), la constante d'acidité donne : $K_a = [H_3O^+]^2 / C_0$, on en déduit $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

Exemple : On prépare une solution aqueuse en plaçant 30,0g de CH_3COOH dans suffisamment d'eau pour obtenir 500 ml de solution. Calculez le pH de cette solution. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$; $M_{m(CH_3COOH)} = 60 \text{ g/mol}$

Solution :

$$C_0 = m/M.V(l) = 30/60 \times 0.5 = 1 \text{ M}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) = 1/2 (4.74 - \log 1) = 2.37$$

Remarque: Dans le cas d'un acide faible, si $K_a/C_0 > 0,01$; le pH de la solution doit être calculé sans effectuer la 2^{ème} approximation. On obtient alors l'équation du 2^{ème} ordre : $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_0 = 0$.

La solution acceptable est : $[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$

IV.3 pH des solutions basiques :

IV.3.1 Base forte:



L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [BH^+]$ La relation de neutralité électrique $[BH^+] = [OH^-]$ (1^{ère} approx.) . En définitive $[OH^-] = C_0$ et

$$pOH = -\log C_0 \quad \text{comme} \quad pH + pOH = 14 \quad \mathbf{pH = 14 + \log C_0}$$

IV.3.2 Base faible et peu dissociée ($[BH^+] \ll [B]$)

* Deux équilibres coexistent : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ et $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

* Les espèces présentes sont : B, BH^+ , OH^- , H_3O^+ et H_2O .

* Il existe entre leurs concentrations les relations :

* loi d'action de masse : $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$

* neutralité électrique de la solution : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

* conservation de la matière : $C_0 = [BH^+] + [B]$

Si la réaction de la base B dans l'eau est très faible ($[BH^+] \ll [B]$ 2^{ème} approx.) la relation de conservation de matière devient $C_0 = [B]$ et comme $[OH^-] = [BH^+]$ (1^{ère} approx.), la constante de basicité donne : $K_b = [OH^-]^2 / C_0$ d'où $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0}$ ainsi $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_0)$ d'où la relation **$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$**

IV.4 pH d'une solution tampon :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Caractérisation d'une solution tampon : c'est un mélange en quantités comparables (mais pas nécessairement égales) d'un acide faible et de sa base conjuguée .

Examinons la variation de pH résultant de l'introduction d'une quantité dn_0 de base forte concentrée à un litre d'un tel mélange, x désignant la fraction d'acide dans le mélange des partenaires conjugués :



introduits : $dn_0 = dc_0 \cdot 1L$ xc_1 $(1-x)c_1$

restants : ≈ 0 $xc_1 - dc_0$ $(1-x)c_1 + dc_0$

(quantités de mat. numériquement égales aux concentrations)

Avec $pH = pK_a + \log([B]/[A])$, on trouve : $dpH = d(\log[(1-x)c_1/xc_1])$
 $= 1/2,3 [dc_0/c_1 x(1-x)]$

En utilisant cette relation, on trouve que le pH de la solution varie très peu par addition d'une petite quantité de soude (addition caractérisée par la variation de concentration de base forte avant réaction c_0).

Définitions : une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu par addition de petites quantités de base ou d'acide fort ou par dilution modérée.

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon, généralement

$$\text{noté } \beta : \beta = \left| \frac{dc_0}{dpH} \right|$$

Plus β est grand , plus le tampon est efficace. Le lecteur retrouvera facilement en poursuivant le calcul précédent que ce pouvoir tampon est maximal quand le mélange d'acide et de base conjugués est équimolaire.

IV.4.1 Propriétés des solutions tampons

* Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.

* Le pH d'une solution tampon varie peu si on y ajoute des quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

Exemple:

Calculer la variation de pH dans les deux cas suivants :a) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,

b) On additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol /l).

a) Eau pure : pH initial 7, après addition de HCl la solution contient 0,1 mole de H_3O^+ son pH vaut 1.Le pH a donc varié de 6 unités.

b) Solution d'acide acétique 1M et d'acétate de sodium 1M, on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol /l).ae de sodium 1M

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{acide}}{C_{base}} = 4,75 + \log 1 = 4,75$$

Après addition d'HCl, l'équilibre de dissociation de l'acide acétique. Il s'est formé pratiquement 0,1mole de CH_3COOH et il a disparu 0,1 mole de CH_3COO^- pH = $4,75 + \log 1,19,0 = 4,66$ Le pH a donc varié de 0,09 unité, ce qui est négligeable

IV.4.2 Applications :

- Calcul des concentrations des espèces à l'équilibre :

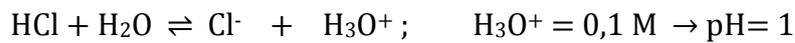


EI : c 10⁻⁷ (souvent négligeable)

EF: c(1-α) cα cα + 10⁻⁷

- Cas d'un acide fort : α → 1 [H₃O⁺] = c ↔ pH = -log c

Exemple 1 : Solution de HCl 0,1 M



Exemple 2 : solution de HCl 10⁻⁷ M

Espèces ioniques en solution : H₃O⁺, OH⁻ et Cl⁻

Condition d'électroneutralité : [H₃O⁺] = [OH⁻] + [Cl⁻] = 10⁻⁷

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad [H_3O^+]([H_3O^+] - 10^{-7}) = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+]10^{-7} - 10^{-14} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \quad \text{pH} = 6,79$$

- Cas d'un acide faible : 0 < α < 1

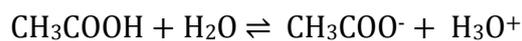
$$[H_3O^+] = [A^-] = c \alpha \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]} \quad \text{où } [HA] = c(1 - \alpha) = c - c\alpha =$$

$$c - [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c = 0$$

cas fréquent ; α ≪ 1 → [HA] = c(1 - α) ≅ c (à justifier)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \quad \text{ou } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

Exemple 1 : solution de CH₃COOH 0,1 M (pK_a = 4,75)



C 10⁻⁷
c(1 - α) cα cα + 10⁻⁷

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}$$

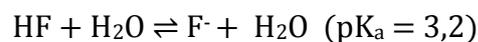
$$[H_3O^+] \cong [CH_3COO^-] \rightarrow [CH_3COOH] = c(1 - \alpha) \cong c, \quad \text{si } \alpha \ll 1 \text{ (à justifier)}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-4.75} \cdot 0,1} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c} = \frac{1,33 \times 10^{-3}}{0,1} = 1.33 \times 10^{-3} \quad (\text{approximation justifiée})$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\log 1.33 \times 10^{-3} = 2.88$$

Exemple 2 : solution de HF 10^{-4} M



$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_a \cdot c} \quad \text{si } \alpha \ll 1 \text{ (à justifier)} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{10^{-3.2} \times 10^{-4}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

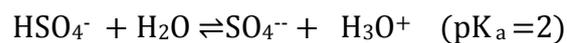
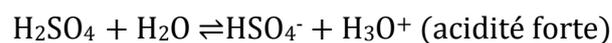
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c} = \frac{2.5 \times 10^{-4}}{10^{-4}} = 2.5 \quad (\alpha > 1 \text{ impossible})$$

On reprend sans faire l'approximation sur α :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HF]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+]^2 + 10^{-3.2}[H_3O^+] - 10^{-7.2} = 0$$

$$[H_3O^+] = 0.88 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 4.06 \quad \alpha = 0.88$$

Exemple 3 : solution de H_2SO_4 0,1 M



$$\text{Condition d'électroneutralité : } [H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

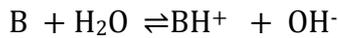
$$\text{Conservation de la concentration : } [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = c$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad \text{avec} \quad [SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - c \quad \text{et} \quad [HSO_4^-] = 2c - [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - c)}{2c - [H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+]^2 - 0.09[H_3O^+] - 2 \times 10^{-3} = 0 \rightarrow [H_3O^+] = 0.108 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0.96$$

***Calcul des concentrations des espèces à l'équilibre :**



El c 10^{-7}

EF $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha + 10^{-7}$ (souvent négligeable)

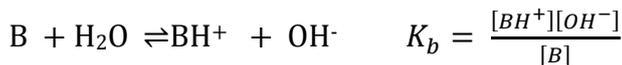
*Base forte : $\alpha \rightarrow 1$

$$[OH^-] = c \rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{c} \leftrightarrow pH = 14 + \log c$$

Exemple 1 : solution de NaOH 0,1 M

$$[OH^-] = 0.1M \rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0.1} = 10^{-13} M \rightarrow pH = 13$$

• Cas d'une base faible : $0 < \alpha < 1$



En pratique, on utilise K_a , disponibles dans les tables de données :

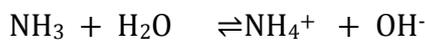
$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{où} \quad [BH^+] = [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad \text{et} \quad [B] = c(1-\alpha) = c -$$

$$[OH^-] = c - \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \rightarrow c[H_3O^+]^2 - 10^{-14}[H_3O^+] - 10^{-14}K_a = 0$$

Cas fréquent : $\alpha \ll 1 \rightarrow [B] = c(1-\alpha) \cong c$

$$\frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c} = \frac{[10^{-14}]^2}{c[H_3O^+]^2} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}K_a}{c}} \rightarrow pH = 7 + 1/2(pK_a + \log c)$$

Exemple 2 : solution de NH_3 0,1 M ($pK_a = 9,2$)



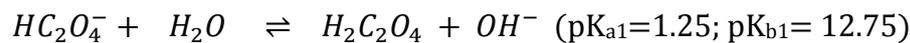
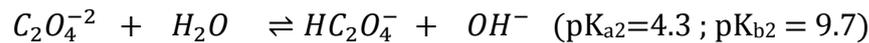
EF $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{où} \quad [NH_4^+] = [OH^-] \quad \text{et} \quad [NH_3] = c; \quad \text{si } \alpha \ll 1$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.1}{10^{-9.2}}} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \alpha = \frac{[OH^-]}{c} = 1.26 \times 10^{-2} \text{ (approximation}$$

$$\text{justifiée}) \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.26 \times 10^{-3}}} = 7.9 \times 10^{-12} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 11.1$$

Exemple 3 : solution de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M (ion oxalate= dibase) $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4.3$.



On néglige le second équilibre par rapport au premier :

$$K_{b2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad \text{où } [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = c \text{ si } \alpha \ll 1$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b2} \cdot c} = \sqrt{10^{-7.2} \times 0.1} = 4.47 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = 4.47 \times 10^{-5}$$

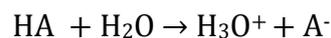
$$\text{(approx.just.)} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{4.47 \times 10^{-6}} = 2.24 \times 10^{-9} \text{ M} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 8.65$$

IV.5 Neutralisation d'un acide par une base.

I.V.5.1 Acide fort par une base forte.

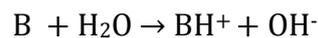
Ecrivons que la dissociation est totale:

Acide fort



Supposons que la concentration (mol/l) et la volume (l), avant le mélange, soient respectivement c_1 et V_1 .

Base forte



Supposons que la concentration (mol/l) et la volume (l), avant le mélange, soient respectivement c_2 et V_2 .

Après mélange, dans le volume total $V_1 + V_2$, on met en présence : c_1V_1 moles H_3O^+ et c_2V_2 moles OH^- . Nous allons comparer c_1V_1 et c_2V_2 .

1- Si $V_2=0$ ml ; la solution est d'un acide fort $\rightarrow \text{pH} = -\log c_1$

2- Si $c_1V_1 > c_2V_2$, les c_1V_1 sont neutralisées (par c_2V_2 moles OH^-) il reste en excès

$c_1V_1 - c_2V_2$ moles H_3O^+ . D'où la concentration : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_1V_1 - c_2V_2}{V_1 + V_2}$

$$\text{pH} = -\log \frac{c_1V_1 - c_2V_2}{V_1 + V_2}.$$

3- Si $c_1V_1 = c_2V_2$ la neutralisation est totale. Les ions BH^+ et A^- conjugués de la base et de l'acide étant pratiquement neutres, le pH du milieu est celui de l'eau pure : $\text{pH} = 7$.

4- Si $c_1V_1 < c_2V_2$ les ion OH^- sont en excès sur les ion H_3O^+ . il reste en excès $c_2V_2 -$

c_1V_1 moles OH^- . D'où la concentration : $[\text{OH}^-] = \frac{c_2V_2 - c_1V_1}{V_1 + V_2}$; $\text{pOH} = -\log \frac{c_2V_2 - c_1V_1}{V_1 + V_2}$

soit

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{c_2V_2 - c_1V_1}{V_1 + V_2}$$

I.V.5.2 Acide faible par une base forte.

Ecrivons les mêmes données comme précédemment.

Acide faible : Dissociation faible $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

Base forte : Dissociation totale $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

Les concentrations et les volumes avant le mélange sont : c_1, V_1 (acide) et c_2, V_2 (base).

1- Si $V_2 = 0$ ml, solution d'acide faible, $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a + \log c_1)$

2- Si $c_1V_1 > c_2V_2$, solution tampon, $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

*Conservation des éléments dans l'acide : $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{c_1V_1}{V_1 + V_2}$

Et dans la base : $[\text{BH}^+] = \frac{c_2V_2}{V_1 + V_2}$

• Neutralité électrique de la solution : on exprime que les concentrations des charges (+) et (-) sont égales : $[\text{A}^-] = [\text{BH}^+]$

Donc on peut calculer le pH soit: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_2V_2}{c_1V_1 - c_2V_2}$

3- Si $c_1V_1 = c_2V_2$, la neutralisation précédente est complète, tout l'acide HA est dissocié. Pour calculer le pH il suffit de considérer la nature des particules en solution. Nous avons : - BH^+ , conjugué de B, base forte, donc neutre ;

- A^- , conjugué de HA, acide faible, donc base faible. Le milieu est donc basique.

Son pH est celui d'une base faible : $pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c)$; et $c = \frac{c_2V_2}{V_1 + V_2}$.

4- Si $c_2V_2 > c_1V_1$, le milieu est basique ; le pH est celui d'une base forte soit :

$$pH = 14 + \log c ; \quad c = \frac{c_2V_2 - c_1V_1}{V_1 + V_2}.$$