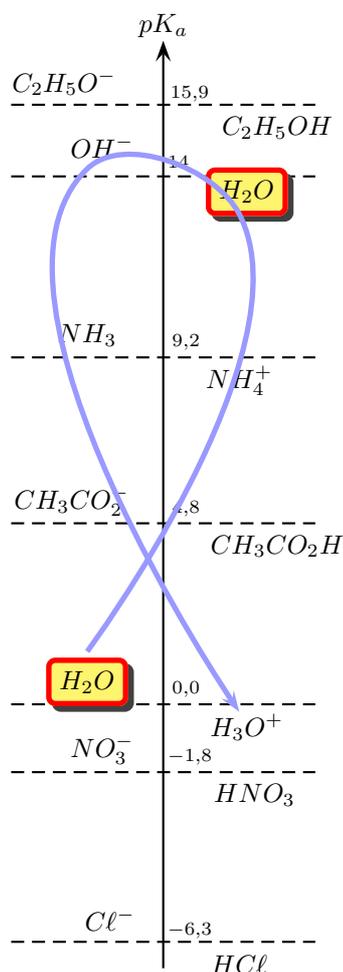


C 26

Calculs de pH

26.1 Eau pure



La base (accepteur de proton H^+) est à gauche, l'acide (donneur de proton H^+) est à droite (Acide - Base) comme en oxydo-réduction (Oxydant : accepteur d'électrons; Réducteur : donneur d'électrons).

Les pK_a sont dans l'ordre croissant (comme les potentiels standard en oxydo-réduction).

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (comme en oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort).

Cette réaction est totale lorsque l'on peut représenter le sigle "gamma" dans le sens direct.

Elle est limitée lorsqu'on peut la représenter sous la forme de "gamma" inversé.

La base la plus forte est en haut à gauche et l'acide le plus fort est en bas à droite

Ici, l'eau H_2O réagit avec l'eau H_2O dans une réaction appelée autoprotolyse : le "gamma" est inversé.

On peut également voir que les deux espèces H_2O et H_2O mises en jeu ont un domaine commun.

En effet, la réaction est très limitée :

Sa constante vaut $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

Notons h la concentration des ions H_3O^+ et ω la concentration des ions OH^- .

FIGURE 26.1 – Autoprotolyse de l'eau

La seule réaction envisageable dans l'eau pure est alors :



Sa constante vaut :

$$K_1 = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

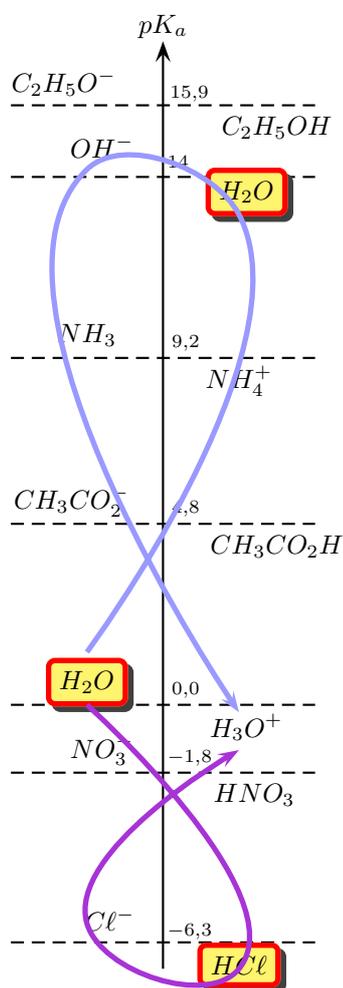
Comme $h = \omega$ d'après le tableau d'avancement et que $K_e = h \times \omega$, on déduit $pH = \frac{pK_e}{2}$, soit 7 à 25 °C.

26.2 Acide fort dans l'eau

Considérons un acide fort mis en solution aqueuse à la concentration initiale c .

Notons h la concentration des ions H_3O^+ et ω la concentration des ions OH^- .

Les deux réactions envisageables dans l'eau sont alors :



La base (accepteur de proton H^+) est à gauche, l'acide (donneur de proton H^+) est à droite (Acide - Base) comme en oxydo-réduction (Oxydant : accepteur d'électrons ; Réducteur : donneur d'électrons).

Les pK_a sont dans l'ordre croissant (comme les potentiels standard en oxydo-réduction).

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (comme en oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort).

Cette réaction est totale lorsque l'on peut représenter le sigle "gamma" dans le sens direct.

Elle est limitée lorsqu'on peut la représenter sous la forme de "gamma" inversé.

Ici, l'acide HCl réagit avec l'eau H_2O : le "gamma" est dans le sens direct.

On peut également voir que les deux espèces H_2O et HCl mises en jeu ont des domaines disjoints.

En effet, la réaction est quantitative ($K = 10^{6,3}$).

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable (pour un acide fort $[AH]$ pas trop dilué) : $K_e = 10^{-14}$.

FIGURE 26.2 – Acide fort dans l'eau

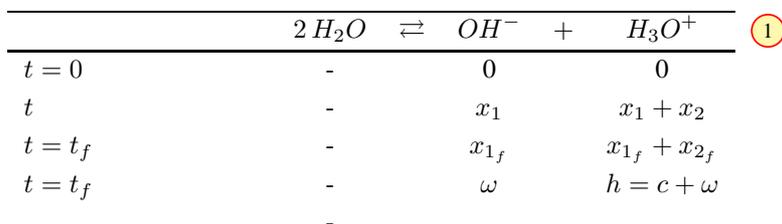
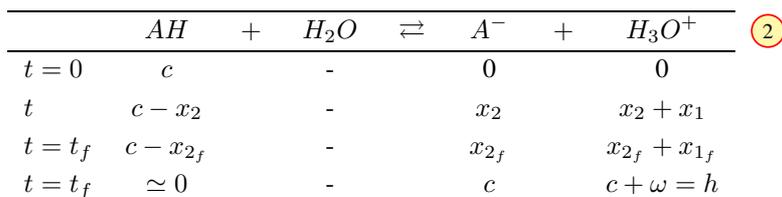


On peut calculer la constante de la première réaction :

$$K_1 = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

K_2 est supérieure à 10 : cette réaction est quasi-totale.

Établissons les tableaux d'avancement (les avancements molaires x_i sont donc exprimés en mol.L^{-1}) :



On a alors $x_{1_f} = \omega$, $x_{2_f} = c$ et $[H_3O^+] = h = x_{1_f} + x_{2_f} = x_{1_f} + c$.

Raisonnons sur l'exemple de l'acide chlorhydrique HCl .

Comparons alors les constantes de réactions :

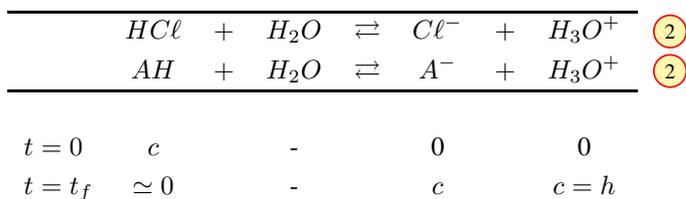
La réaction ② est totale et prépondérante (sauf si c est très faible).

On peut alors négliger x_{1_f} devant x_{2_f} (les ions H_3O^+ apportés par la réaction ① sont négligeables devant ceux apportés par la réaction ②), ce qui implique $h = x_{2_f} = [H_3O^+] = [X^-] = c$.

Il faudra vérifier en fin de calcul que $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, soit

$$pH < 6,5$$

On obtient le tableau d'avancement suivant (en considérant que la réaction ① est négligeable) :



Si cette hypothèse est vérifiée, alors avec $pH = -\log h$ et on obtient :

$$pH = -\log h = -\log c$$

Sinon (si c est très faible), il faudra résoudre l'équation :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = (x_{1_f} + x_{2_f}) x_{1_f} = (\omega + c) \omega = \left(c + \frac{K_e}{h}\right) \frac{K_e}{h}$$

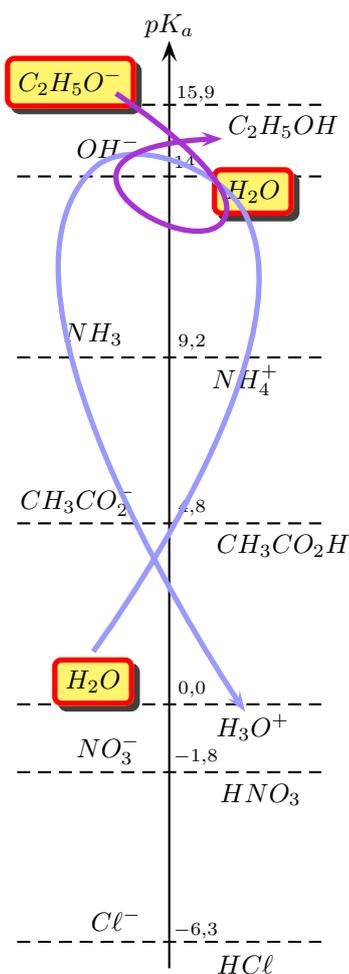
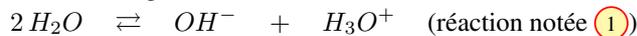
avec $x_{1_f} = \omega = \frac{K_e}{h}$ et $pH = -\log h$.

— Remarque —

Si c est vraiment extrêmement faible, on peut alors négliger x_{2_f} devant x_{1_f} (les ions H_3O^+ apportés par la réaction ② sont négligeables devant ceux apportés par la réaction ① : $c \ll \omega$), ce qui implique $h = x_{1_f} = [H_3O^+] = [OH^-] = \frac{K_e}{2}$ et $pH = 7$ à $25^\circ C$.

26.3 Base forte dans l'eau

Considérons une base forte mise en solution aqueuse à la concentration initiale c .
Notons h la concentration des ions H_3O^+ et ω la concentration des ions OH^- .
Les deux réactions envisageables dans l'eau sont alors :



La base (accepteur de proton H^+) est à gauche, l'acide (donneur de proton H^+) est à droite (Acide - Base) comme en oxydo-réduction (Oxydant : accepteur d'électrons ; Réducteur : donneur d'électrons).

Les pK_a sont dans l'ordre croissant (comme les potentiels standard en oxydo-réduction).

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (comme en oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort).

Cette réaction est totale lorsque l'on peut représenter le sigle "gamma" dans le sens direct.

Elle est limitée lorsqu'on peut la représenter sous la forme de "gamma" inversé.

Ici, la base $C_2H_5O^-$ réagit avec l'eau H_2O : le "gamma" est dans le sens direct.

On peut également voir que les deux espèces $C_2H_5O^-$ et H_2O mises en jeu ont des domaines disjoints.

En effet, la réaction est quantitative ($K = 10^{1,9}$).

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable (pour une base forte A^- pas trop diluée) : $K_e = 10^{-14}$.

FIGURE 26.3 – Base forte dans l'eau

On peut calculer la constante de la première réaction :

$$K_1 = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

K_3 est supérieure à 10 : cette réaction est totale.

Établissons les tableaux d'avancement (les avancements molaires x_i sont donc exprimés en $mol.L^{-1}$) :

	A^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	AH	+	OH^-	③
$t = 0$	c		-		0		0	
t	$c - x_3$		-		x_3		$x_3 + x_1$	
$t = t_f$	$c - x_{3f}$		-		x_{3f}		$x_{3f} + x_{1f}$	
$t = t_f$	$\simeq 0$		-		c		$c + h = \omega$	

	$2 H_2O$	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+	①
$t = 0$	-		0		0	
t	-		$x_1 + x_3$		x_1	
$t = t_f$	-		$x_{1f} + x_{3f}$		x_{1f}	
$t = t_f$	-		$h + c = \omega$		h	
	-					

On a alors $x_{1f} + x_{3f} = \omega$, $x_{3f} = c$ et $[H_3O^+] = h = x_{1f}$.

Raisonnons sur l'exemple de $C_2H_5O^-$.

Comparons alors les constantes de réactions :

La réaction ③ est totale et prépondérante (sauf si c est très faible).

On peut alors négliger x_{1f} devant x_{3f} , ce qui implique $\omega = \frac{K_e}{h} = x_{3f} = [AH] = c$.

Il faudra vérifier en fin de calcul que $[H_3O^+] \ll [OH^-]$, soit

$$pH > 7,5$$

On obtient alors le tableau d'avancement suivant (en considérant que la réaction ① est négligeable) :

	$C_2H_5O^-$	+	H_2O	\rightleftharpoons	C_2H_5OH	+	OH^-	③
$t = 0$	c		-		0		0	
$t = t_f$	$\simeq 0$		-		c		$\omega = c$	

Si cette hypothèse est vérifiée, alors avec $pH = -\log h$ et on obtient :

$$pH = -\log h = -\log \frac{K_e}{\omega} = -\log \frac{K_e}{c} = pK_e + \log c$$

Sinon, il faudra résoudre l'équation :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = x_{1f} (x_{1f} + x_{3f}) = h (c + h)$$

avec $x_{1f} = h$ et $pH = -\log h$



— Remarque —

Si c est vraiment extrêmement faible, on peut alors négliger x_{3f} devant x_{1f} (les ions OH^- apportés par la réaction ③ sont négligeables devant ceux apportés par la réaction ① : $c \ll h$), ce qui implique $\omega = x_{1f} = [H_3O^+] = [OH^-] = \frac{K_e}{2}$ et $pH = 7$ à $25^\circ C$.

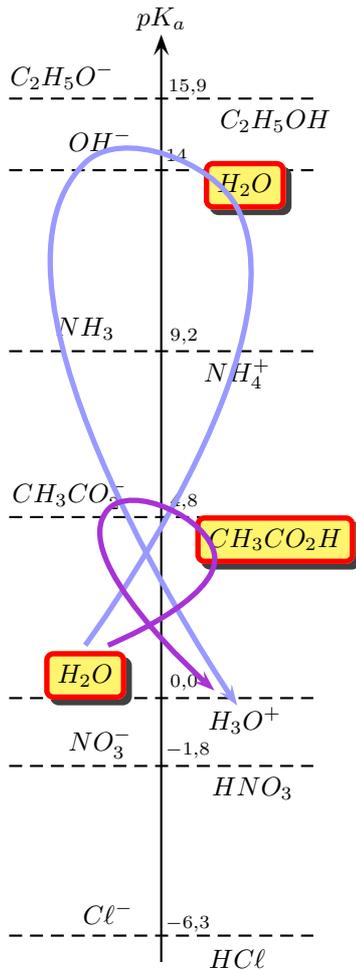
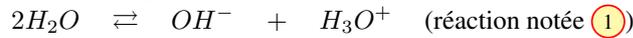
26.4 Acide faible dans l'eau

Considérons un acide faible mis en solution aqueuse à la concentration initiale c .

Soit K_a la constante d'acidité du couple acide faible AH / base faible A^- .

Notons h la concentration des ions H_3O^+ et ω la concentration des ions OH^- .

Les deux réactions envisageables dans l'eau sont alors :



La base (accepteur de proton H^+) est à gauche, l'acide (donneur de proton H^+) est à droite (Acide - Base) comme en oxydo-réduction (Oxydant : accepteur d'électrons; Réducteur : donneur d'électrons).

Les pK_a sont dans l'ordre croissant (comme les potentiels standard en oxydo-réduction).

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (comme en oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort).

Cette réaction est totale lorsque l'on peut représenter le sigle "gamma" dans le sens direct.

Elle est limitée lorsqu'on peut la représenter sous la forme de "gamma" inversé.

Ici, l'acide CH_3CO_2H réagit avec l'eau H_2O : le "gamma" est inversé.

On peut également voir que les deux espèces CH_3CO_2H et H_2O mises en jeu ont un domaine commun.

La réaction est limitée mais prépondérante : $K = 10^{-4,8}$.
L'autoprotolyse de l'eau est négligeable et la réaction est très limitée (pour un acide faible AH pas trop dilué) : $K_e = 10^{-14}$.

FIGURE 26.4 – Acide faible dans l'eau

On peut calculer les constantes de ces réactions :

$$K_1 = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

et

$$K_4 = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[AH]} = K_a$$

Établissons les tableaux d'avancement (les avancements molaires x_i sont donc exprimés en $mol.L^{-1}$) :

	AH	+	H_2O	\rightleftharpoons	A^-	+	H_3O^+	(4)
$t = 0$	c		-		0		0	
t	$c - x_4$		-		x_4		$x_4 + x_1$	
$t = t_f$	$c - x_{4f}$		-		x_{4f}		$x_{4f} + x_{1f}$	
$t = t_f$	$c(1 - \alpha_{4f})$		-		$c\alpha_{4f}$		$c\alpha_{4f} + \omega$	

			$2 H_2O$	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+	(1)
$t = 0$			-		0		0	
t			-		x_1		$x_1 + x_4$	
$t = t_f$			-		x_{1f}		$x_{1f} + x_{4f}$	
$t = t_f$			-		ω		$\omega + c\alpha_{4f}$	

On a alors $x_{1f} = \omega$ et $[H_3O^+] = h = x_{1f} + x_{4f} = \omega + c\alpha_{4f}$.

On peut alors résoudre l'équation :

$$K_4 = \frac{x_{4f} h}{c - h} = K_a$$

avec $x_{4f} = h - x_{1f} = h - \omega = h - \frac{K_e}{h}$, soit :

$$K_4 = \frac{\left(h - \frac{K_e}{h}\right) h}{c - h} = \frac{h^2 - K_e}{c - h} = K_a$$

Raisonnons sur l'exemple de l'acide éthanoïque CH_3CO_2H de $pK_a = 4,8$.

Comparons alors les constantes de réactions :

À 25 °C,

$$K_1 = 10^{-14} \ll K_4 = 10^{-4,8} \quad (a)$$

et

$$K_4 = 10^{-4,8} \ll 1 \quad (b)$$

- La relation (a) permet de penser que la réaction (4) est prépondérante devant la réaction (1).

On peut alors négliger x_{1f} devant x_{4f} , ce qui implique $h = x_{4f} = [H_3O^+] = [A^-]$

On obtient alors le tableau d'avancement suivant (en considérant que la réaction (1) est négligeable) :

	CH_3CO_2H	+	H_2O	\rightleftharpoons	$CH_3CO_2^-$	+	H_3O^+	(4)
$t = 0$	c		-		0		0	
t	$c - x_4$		-		x_4		$x_4 + x_1$	
$t = t_f$	$c(1 - \alpha_{4f}) = c - h$		-		$c\alpha_{4f} = h$		$c\alpha_{4f} = h$	

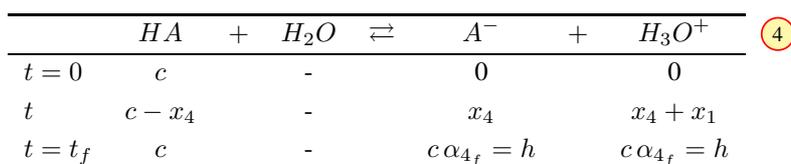
On exprime alors la constante de la réaction (4) :

$$K_4 = \frac{h^2}{c - h} = \frac{c\alpha_{4f}^2}{1 - \alpha_{4f}} = K_a$$

Il faudra vérifier en fin de calcul que $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, soit

$$pH < 6,5$$

- La relation (b) permet de penser que la réaction (4) est peu avancée, et donc que $h \ll c$. Cela donne alors :



On peut alors écrire :

$$K_4 = \frac{h^2}{c} = c \alpha_{4f} = K_a$$

Il faudra donc vérifier que $[A^-] \ll [AH]$, soit

$$pH < pK_a - 1$$

Si ces deux hypothèses sont vérifiées, alors avec $pH = -\log h$ et $pK_a = -\log K_a$, on obtient $h = \sqrt{K_a c}$ qui donne :

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



— Remarque —

Si l'acide faible est très dilué, alors le quotient de la réaction (4) Q_4 est plus petit que K_4 (à l'inverse de l'hypothèse (b) précédente) et la réaction (4) est alors quantitative, c'est-à-dire quasi-totale. On peut alors dire que $[A^-] \simeq c$ et si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, on obtient $h = c$, soit :

$$pH = -\log c$$

ce qui revient à dire que l'acide faible se comporte comme un acide fort lorsqu'il est très dilué. Il faut vérifier dans ce cas que $pH < 6,5$ (puisque l'on a négligé l'autoprotolyse de l'eau et donc les ions H_3O^+ apportés par la dissociation de l'eau) et que $pH > pK_a + 1$ (puisque l'on a supposé l'acide totalement dissocié).

26.5

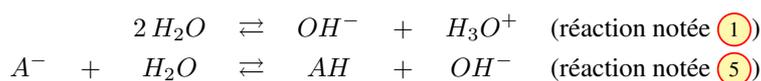
Base faible dans l'eau

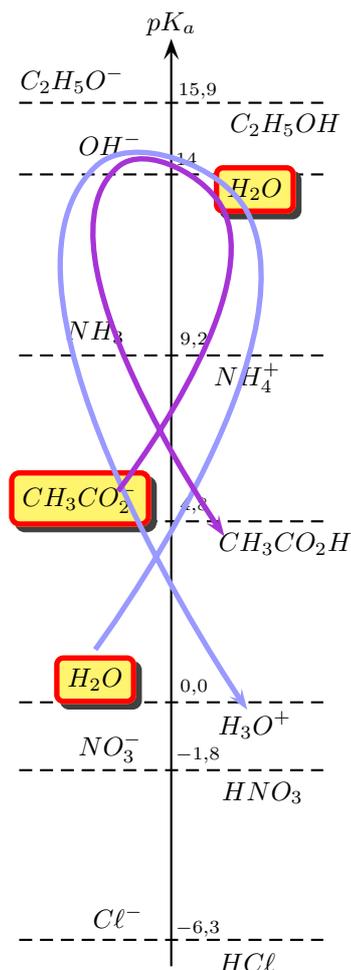
Considérons une base faible mise en solution aqueuse à la concentration initiale c .

Soit K_a la constante d'acidité du couple acide faible AH / base faible A^- .

Notons h la concentration des ions H_3O^+ et ω la concentration des ions OH^- .

Les deux réactions envisageables dans l'eau sont alors :





La base (accepteur de proton H^+) est à gauche, l'acide (donneur de proton H^+) est à droite (Acide - Base) comme en oxydo-réduction (Oxydant : accepteur d'électrons ; Réducteur : donneur d'électrons).

Les pK_a sont dans l'ordre croissant (comme les potentiels standard en oxydo-réduction).

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (comme en oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort).

Cette réaction est totale lorsque l'on peut représenter le sigle "gamma" dans le sens direct.

Elle est limitée lorsqu'on peut la représenter sous la forme de "gamma" inversé.

Ici, la base $CH_3CO_2^-$ réagit avec l'eau H_2O : le "gamma" est inversé.

On peut également voir que les deux espèces $CH_3CO_2^-$ et H_2O mises en jeu ont un domaine commun.

La réaction est limitée mais prépondérante : $K = 10^{-9,2}$.

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable et la réaction est très limitée (pour une base faible A^- pas trop diluée).

FIGURE 26.5 – Base faible dans l'eau

On peut calculer les constantes de ces réactions :

$$K_1 = [H_3O^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

et

$$K_5 = \frac{[AH] [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[AH] [OH^-] [H_3O^+]}{[A^-] [H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

Établissons les tableaux d'avancement (les avancements molaires x_i sont donc exprimés en $mol.L^{-1}$) :

	A^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	AH	+	OH^-	⑤
$t = 0$	c		-		0		0	
t	$c - x_5$		-		x_5		$x_5 + x_1$	
$t = t_f$	$c - x_{5_f}$		-		x_{5_f}		$x_{5_f} + x_{1_f}$	
$t = t_f$	$c(1 - \alpha_{5_f})$		-		$c\alpha_{5_f}$		$c\alpha_{5_f} + h$	

	$2 H_2O$	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+	①
$t = 0$	-		0		0	
t	-		$x_1 + x_5$		x_1	
$t = t_f$	-		$x_{1_f} + x_{5_f}$		x_{1_f}	
$t = t_f$	-		$\omega = h + c\alpha_{5_f}$		h	

On a alors $x_{1f} = h$ et $[OH^-] = \omega = x_{5f} + x_{1f} = \frac{K_e}{h}$.

On peut alors résoudre l'équation :

$$K_5 = \frac{x_{5f} \omega}{c - \omega} = \frac{K_e}{K_a}$$

avec $x_{5f} = \omega - x_{1f} = \omega - h = \frac{K_e}{h} - h$, soit :

$$K_5 = \frac{\left(\frac{K_e}{h} - h\right) \frac{K_e}{h}}{c - h} = \frac{\frac{K_e^2}{h^2} - K_e}{c - h} = \frac{K_e}{K_a}$$

Raisonnons sur l'exemple de l'éthanoate de sodium $CH_3CO_2^- + Na^+$ de $pK_a = 4,8$.

Comparons alors les constantes de réactions :

À 25 °C,

$$K_1 = 10^{-14} \ll K_5 = 10^{-9,2} \quad (c)$$

et

$$K_5 = 10^{-9,2} \ll 1 \quad (d)$$

- La relation (c) permet de penser que la réaction (5) est prépondérante devant la réaction (1).

On peut alors négliger x_{1f} devant x_{5f} , ce qui implique $\omega = x_{5f} = [OH^-] = [AH]$

Cela donne alors (en considérant que la réaction (1) est négligeable) :

$CH_3CO_2^-$	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3CO_2H	+	OH^-	(5)
A^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	AH	+	OH^-	(5)
$t = 0$	c	-		0		0	
$t = t_f$	$c - x_{5f}$	-		x_{5f}		x_{5f}	
$t = t_f$	$c(1 - \alpha_{5f}) = c - \omega$	-		$c\alpha_{5f} = \omega$		$c\alpha_{5f} = \omega$	

On exprime alors la constante de la réaction (5) :

$$K_5 = \frac{\omega^2}{c - \omega} = \frac{c\alpha_{5f}}{1 - \alpha_{5f}} = \frac{K_e}{K_a}$$

Il faudra vérifier en fin de calcul que $[H_3O^+] \ll [OH^-]$, soit

$$pH > 7,5$$

- La relation (d) permet de penser que la réaction (5) est peu avancée, et donc que $\omega \ll c$.

On obtient alors :

A^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	AH	+	OH^-	(5)
$t = 0$	c	-		0		0	
$t = t_f$	$c - x_{5f}$	-		x_{5f}		x_{5f}	
$t = t_f$	c	-		$c\alpha_{5f} = \omega$		$c\alpha_{5f} = \omega$	

Et on peut alors écrire :

$$K_5 = \frac{\omega^2}{c} = \frac{K_e^2}{h^2 c} = c\alpha_{5f} = \frac{K_e}{K_a}$$



Il faudra donc vérifier que $[A^-] \gg [AH]$, soit

$$pH > pK_a + 1$$

Si ces deux hypothèses sont vérifiées, alors avec $pH - \log h$, $pK_e - \log K_e$ et $pK_a = -\log K_a$, on obtient

$$\omega = \sqrt{\frac{K_e c}{K_a}} = \frac{K_e}{h}, \text{ soit } h = \sqrt{\frac{K_a K_e}{c}}, \text{ qui donne :}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log c)$$



— Remarque —

Si la base faible est très diluée, alors le quotient de la réaction (5) Q_5 est plus petit que K_5 (à l'inverse de l'hypothèse (d) précédente) et la réaction (5) est alors quantitative, c'est-à-dire quasi-totale. On peut alors dire que $[AH] \simeq c$ et si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, on obtient $\omega = c$, soit :

$$pH = pK_e + \log c$$

ce qui revient à dire que la base faible se comporte comme une base forte lorsqu'elle est très diluée. Il faut vérifier dans ce cas que $pH > 7,5$ (puisque l'on a négligé l'autoprotolyse de l'eau et donc les ions OH^- apportés par la dissociation de l'eau) et que $pH < pK_a - 1$ (puisque l'on a supposé la base totalement dissociée).