

Annexe 3- Calculs de pH classiques (méthode RP)

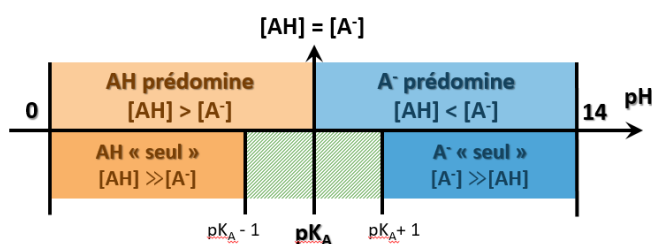
Hypothèses de calcul

▪ Espèces majoritaires, espèces minoritaires

Une espèce n'est jamais minoritaire ou majoritaire **dans l'absolu** : elle l'est toujours **par comparaison** à une autre espèce. Ainsi, on pourra négliger la concentration de l'espèce X devant celle de l'espèce Y lorsque la concentration de l'espèce X est faible par rapport à celle de Y . Nous admettrons que dans la pratique c'est le cas lorsque :

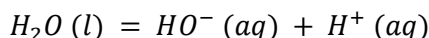
$$[X] \leq \frac{[Y]}{10}$$

Le cours nous indique que si nous appliquons ce critère à un couple acide base A/B nous avons, compte tenu de l'équation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[B]}{[A]}$:



▪ Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse, il existe une source permanente d'ions H^+ et HO^- , l'autoprotolyse de l'eau :



Une question préalable dans la plupart des exercices sera : peut-on se permettre de négliger cette contribution ?

- **Milieu acide** : dans ce cas, on suppose que les ions H^+ apportés par l'autoprotolyse sont négligeables devant l'ensemble des ions H^+ présents dans le milieu.

Il y a une astuce pour cela car :

- L'ensemble des ions H^+ est directement calculable par le pH
- D'après l'équation bilan de l'autoprotolyse les ions H^+ apportés par cette réaction sont en **même quantité** (à l'équilibre) que les ions HO^- .

La condition est donc : $[H^+] \gg [HO^-]$; et comme $[H^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$ on a donc

$$[H^+] \gg \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Que l'on peut traduire par :

$$[H^+]^2 \geq \frac{10^{-14}}{10}$$

Soit finalement :

$$\text{pH} \leq 6,5$$

- **Milieu basique** : un raisonnement équivalent au raisonnement précédent conduit au résultat que pour pouvoir négliger l'autoprotolyse en milieu basique nous devons avoir $[HO^-] \gg [H^+]$ ce qui donne :
$$\text{pH} \geq 7,5$$

A RETENIR

On peut négliger l'autoprotolyse si $\text{pH} \leq 6,5$ ou si $\text{pH} \geq 7,5$

▪ Précision des mesures de pH

Calculons l'erreur commise sur la concentration en ions hydronium lorsque celle-ci est déterminée à partir d'une mesure de pH :

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

Ou encore :

$$2,3 \cdot \text{pH} = -\ln[H^+]$$

En différenciant cette équation nous obtenons :

$$2,3 \cdot d\text{pH} = -\frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

En assimilant les différentielles aux erreurs (en valeur absolue) nous avons :

$$\frac{\Delta[H^+]}{[H^+]} = 2,3 \cdot \Delta\text{pH}$$

CONCLUSION

Si le pH est connu à 0,5 unités près, cela conduit à une erreur de 11,5 % sur la concentration. Cela justifie les approximations réalisées.

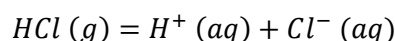
Remarque : dans de nombreux cas, l'approximation la plus forte est d'assimiler concentration et activité.

1. Solution d'acide fort

Les acides forts AH sont caractérisés par $\text{pK}_A(\text{AH}/\text{A}^-) \leq 0$. Prenons l'exemple d'une solution d'acide chlorhydrique : $\text{pK}_A(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -6,3$.

On note c la concentration apportée en HCl (c'est-à-dire la quantité de matière de gaz HCl que l'on a dissout par unité de volume). On prendra pour notre exemple $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

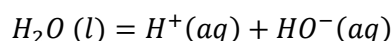
- Inventaire des espèces en présence : HCl, H₂O
- Réactions totales :
Ici, comme on a un acide fort, sa dissociation est totale :



Sa constante vaut $K = K_A = 10^{-\text{pK}_A} = 10^{6,3}$. Cette réaction est bien totale.

La solution équivalente est donc une solution d'ions H^+ et Cl^- de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Réaction prépondérante :
 Cl^- étant une base indifférente, la réaction prépondérante est ici l'autoprotolyse de l'eau :



De constante d'équilibre $K_e = 10^{-14}$

On peut raisonnablement considérer que cette réaction est peu avancée, ce qui signifie que les ions H^+ ne modifieront pas la composition du système (autrement dit on peut les négliger devant les ions H^+ déjà présents en solution).

- Calcul effectif :
Selon l'hypothèse précédente, la concentration en H^+ ne change pas par rapport à la solution équivalente initiale.
On a donc : $[\text{H}^+ (aq)] = c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Il vient donc de manière évidente que :

$$pH = -\log c = pc = 2$$

- Vérification des hypothèses : l'autoprotolyse de l'eau est-elle peu avancée ?

On pourra le formuler ainsi : l'autoprotolyse de l'eau est-elle négligeable devant la dissociation du chlorure d'hydrogène ?

Comme $pH \leq 6,5$ cela est acquis et on peut négliger l'autoprotolyse. Pour bien comprendre cela, nous allons tout de même revenir sur la démonstration à partir de ce cas concret.

Il faut comprendre que l'on compare deux sources d'ions H^+ :

Réaction 1	$HCl (g)$	=	Cl^-	+	H^+
Etat initial	0,01		—		—
Etat final	ε		0,01		0,01

Réaction 2	$H_2O (l)$	=	HO^-	+	H^+
Etat initial	—		—		—
Etat final	—		h		$0,01 + h$

La seconde réaction n'a pas d'effet sur le pH si h est négligeable devant 0,01.

Or on a que $h=[HO^-]$ à l'équilibre ; dans notre hypothèse $[HO^-] = K_e / [H^+] = 10^{-14} / 0,01 = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,01$
L'hypothèse est largement vérifiée !

En réalité, l'hypothèse la plus hardie ici (non mentionnée dans la méthode de la RP) est d'assimiler activité et concentration ...

Comment faire si l'autoprotolyse n'est pas négligeable ?

Prenons le même exemple de l'acide chlorhydrique, mais supposons que sa concentration est très faible : $c=10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans ce cas, la formule obtenue précédemment nous conduit à $pH = 7$.

Reprenons les deux réactions en compétition :

Réaction 1	$HCl (g)$	=	Cl^-	+	H^+
Etat initial	10^{-7}		—		—
Etat final	ε		10^{-7}		10^{-7}

Réaction 2	$H_2O (l)$	=	HO^-	+	H^+
Etat initial	—		—		—
Etat final	—		h		$10^{-7} + h$

Ici supposer que $h \ll 10^{-7}$ ne peut plus fonctionner puisque précisément on suppose que $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} !!$

Il faut donc prendre les deux réactions en considération.

Pour cela on peut par exemple écrire l'expression de K_e avec les concentrations à l'équilibre :

$$K_e = [HO^-] \cdot [H^+] = h \cdot (10^{-7} + h) = 10^{-14}$$

On aboutit à l'équation suivante :

$$h^2 + 10^{-7}h - 10^{-14} = 0$$

Les solutions de cette équation du second degré peuvent être calculées à partir du discriminant :

$$\Delta = (10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} = 5 \cdot 10^{-14}$$

La seule solution possible est la solution positive soit :

$$h = \frac{-10^{-7} + \sqrt{5 \cdot 10^{-14}}}{2} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration finale en H^+ est donc : $[\text{H}^+] = 10^{-7} + h = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

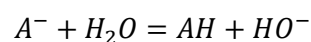
On aboutit au résultat suivant : $\text{pH} = 6,8$.

2. Solution de base forte

Une méthode très efficace pour traiter les bases est de leur transposer les concepts vus en cours avec les acides.

On peut ainsi définir :

- Le pOH : $\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-] = 14 - \text{pH}$
- Le K_B et le pK_B : il s'agit de la constante d'équilibre associée à la dissociation de la base dans l'eau



$$K_B = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_e}{K_A}$$

$$\text{pK}_B = 14 - \text{pK}_A$$

Nous avons vu que dans le cas des acides forts, on pouvait écrire (à condition de pouvoir négliger l'autoprotolyse) :

$$\text{pH} = \text{pc} = -\log c$$

Où c désigne la concentration apportée en espèce acide dans la solution. Pour les bases, il suffit de transposer la formule :

$$\text{pOH} = \text{pc}$$

Soit :

$$\text{pH} = 14 - \text{pc}$$

A VOUS DE JOUER

Retrouver cette expression en déterminant le pH d'une solution de soude NaOH de concentration apportée en hydroxyde de sodium $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. Monoacide faible

Prenons l'exemple d'une solution d'acide nitreux HNO_2 dans l'eau. On veut déterminer le pH de cette solution pour une concentration apportée en acide nitreux c dans les deux cas suivants :

- a) $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- b) $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne : $pK_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$

Cas a) $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Il n'y a aucune réaction totale dans ce cas puisque l'acide nitreux est un acide faible.

Nous considérons donc directement la réaction prépondérante qui est la dissociation de HNO_2 dans l'eau et réalisons un tableau d'avancement volumique :

Réaction	HNO_2	=	NO_2^-	+	H^+
Etat initial	c		—		—
Etat final	$c - h$		h		h

On fait les hypothèses suivantes :

- La réaction secondaire la plus importante est négligée : il s'agit de l'autoprotolyse de l'eau
- Réaction peu avancée soit $c \ll h$ ce qui permet d'écrire $c - h \approx c$.

Dans ces conditions, la constante d'acidité s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{h^2}{c}$$

Il vient alors que :

$$h = \sqrt{K_A \cdot c}$$

Soit finalement :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + pc)$$

Dans notre cas nous obtenons : $\text{pH} = \frac{1}{2}(3,2 + 1) = 2,1$

Vérification des hypothèses :

- Le pH étant inférieur à 6,5 l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable
- La RP est-elle peu avancée : il suffit de comparer h et c : $h = 10^{-2,1} \ll 0,1$ donc cette hypothèse est également vérifiée.

Cas b) $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En conservant les hypothèses et les méthodes de calcul précédentes, nous pouvons à nouveau postuler que le pH peut être déterminé par l'équation suivante :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A + pc) = \frac{1}{2}(3,2 + 3) = 3,1$$

Si l'autoprotolyse est toujours négligeable ($\text{pH} < 6,5$) on a cette fois une difficulté avec l'hypothèse « peu avancée » :

$$\frac{h}{c} = \frac{10^{-3,1}}{10^{-3}} = 0,79 > 0,1$$

Il faut donc résoudre l'équation suivante :

$$K_A = \frac{h^2}{c - h}$$

On peut la réécrire sous forme d'une équation du second degré :

$$h^2 + 10^{-3,2}h - 10^{-6,2} = 0$$

Les solutions de cette équation du second degré peuvent être calculées à partir du discriminant :

$$\Delta = (10^{-3,2})^2 + 4 \cdot 10^{-6,2} = 2,9 \cdot 10^{-6}$$

La seule solution possible est la solution positive soit :

$$h = \frac{-10^{-3,2} + \sqrt{2,9 \cdot 10^{-6}}}{2} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On aboutit au résultat suivant : pH = 3,3.

4. Monobase faible

Dans le cadre des hypothèses autoprotolyse négligeable / faible dissociation on peut écrire :

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B + pc)$$

A VOUS DE JOUER

Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac à $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Solution d'ampholyte

Un ampholyte est une espèce chimique qui, selon les conditions, peut agir tantôt comme acide, tantôt comme base (adjectif associé : amphotère ; on parlera par exemple d'une espèce amphotère).

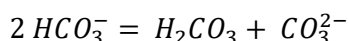
Prenons l'exemple de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- qui intervient dans deux couples acido basiques :

$pK_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; dans ce couple, HCO_3^- joue le rôle de base.

$pK_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$; dans ce couple, HCO_3^- joue le rôle d'acide.

La question est : déterminer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Aucune réaction totale n'est ici susceptible de se produire. La réaction prépondérante à lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents dans le milieu. On est ainsi conduit à étudier la réaction de l'hydrogénocarbonate sur lui-même :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K_1 = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{-3,9}$.

Les deux hypothèses réalisées sont les suivantes :

- RP peu avancée
- Réactions secondaires négligeables soit :

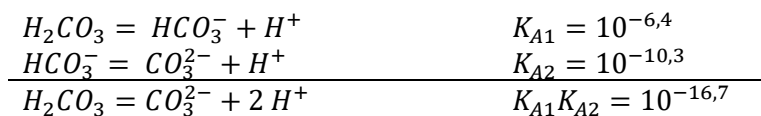
$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad K_2 = 10^{-10,3}$
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HO}^- \quad K_3 = K_{B1} = \frac{K_e}{K_{A1}} = 10^{-7,6}$
 $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^- \quad K_4 = 10^{-14}$

On réalise le bilan de matière sous forme d'un tableau d'avancement volumique :

Réaction	2HCO_3^-	=	H_2CO_3	+	CO_3^{2-}
Etat initial	c		—		—
Etat final	$c - 2x$		x		x

Le bilan de cette réaction donne donc qu'à l'équilibre $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$.

Pour utiliser cette égalité il faut remarquer que CO_3^{2-} résulte de la double déprotonation de H_2CO_3 :



Au final :

$$K_{A1}K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = [\text{H}^+]^2$$

Et nous obtenons :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

Soit dans notre cas $\text{pH} = 8,4$

Vérification des hypothèses : on commence par vérifier que la contribution de la réaction de protonation de HCO_3^- a une contribution négligeable sur l'équilibre final. Cela revient à dire que l'espèce H_2CO_3 produite par cette réaction est négligeable devant H_2CO_3 produit par la RP. Cela se traduit par :

$$[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Soit encore :

$$[\text{HO}^-] \ll x$$

x se déduit du bilan de matière sur la RP à partir de la constante d'équilibre et de l'hypothèse « réaction peu avancée » soit $c - 2x \approx c$:

$$K_1 = \frac{x^2}{c} = 10^{-3,9}$$

Soit :

$$x = \sqrt{c \cdot 10^{-3,9}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse de la faible dissociation est justifiée : $x \ll 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Par ailleurs :

$$\omega = [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll x$$

6. Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Ce cas est généralement facile à traiter, puisque le couple AH/A^- fixe alors le pH de la solution ; il suffit d'écrire la constante d'acidité pour aboutir à une relation très classique (à retenir).

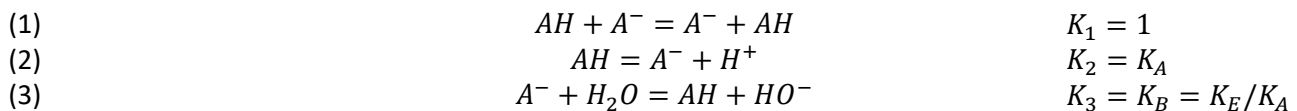
$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq} \times [\text{H}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

Par conséquent, en passant au logarithme :

A RETENIR

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

La méthode de la RP permet cependant d'identifier des limites à cette formule, qui peut dans certains cas ne pas être valide. En effet, dans la situation étudiée, le couple AH/A^- participe à trois réactions :



Pour pouvoir appliquer la relation encadrée ci-dessous il est donc nécessaire de vérifier que K_A et K_B sont très inférieures à 1. Nous ne détaillerons pas plus en avant ce cas.

7. Solutions tampon

La notion de solution tampon est abordée dans le cours. Nous nous contentons de rappeler que le pH d'une solution tampon dérive simplement de l'équation vue précédemment, puisqu'on utilise un mélange d'un acide faible avec sa base conjuguée dans des proportions voisines du mélange équimolaire.