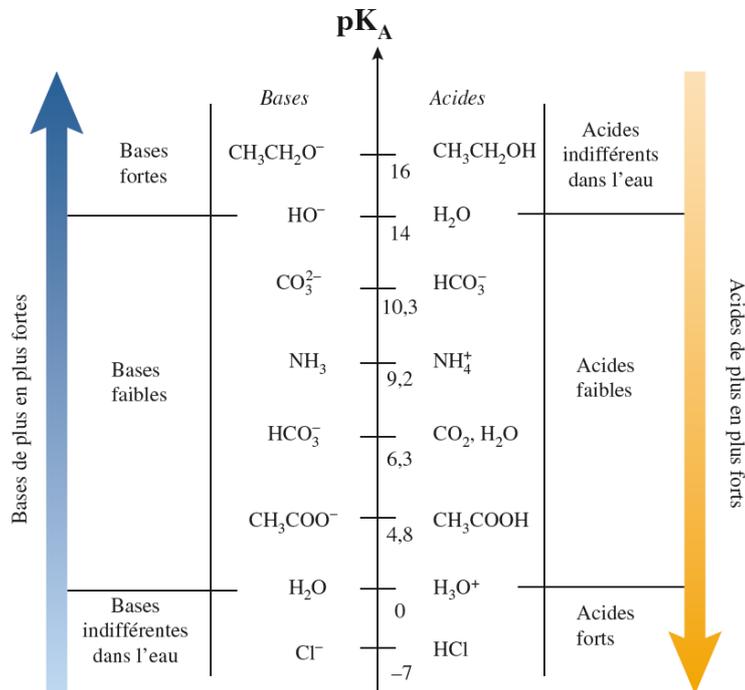


# RÉVISIONS DE SUP – CALCULS DE PH

## I– Force des acides et des bases

- L'échelle verticale de  $pK_A$  permet de classer les couples acide/base selon la force de l'acide et de la base :



- Trois cas :

- ✓ Acide (ou base) fort : réaction **quantitative** avec l'eau.
- ✓ Acide (ou base) faible : réaction **très peu déplacée** avec l'eau.
- ✓ Acide (ou base) moyen : réaction **limitée** avec l'eau.

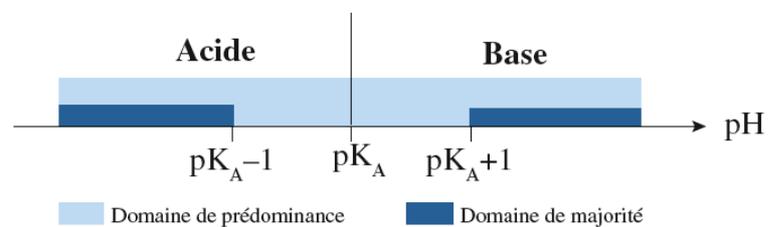
- Exemples d'acides et bases fortes à connaître :

- ✓ **Acides forts** : acide sulfurique ( $H_2SO_4$  ou  $H_3O^+ + HSO_4^-$ ) ; acide nitrique ( $HNO_3$  ou  $H_3O^+ + NO_3^-$ ) ; acide chlorhydrique ( $HCl$  ou  $H_3O^+ + Cl^-$ ).
- ✓ **Bases fortes** : soude ( $NaOH$  ou  $Na^+ + OH^-$ ) ; potasse ( $KOH$  ou  $K^+ + OH^-$ ).

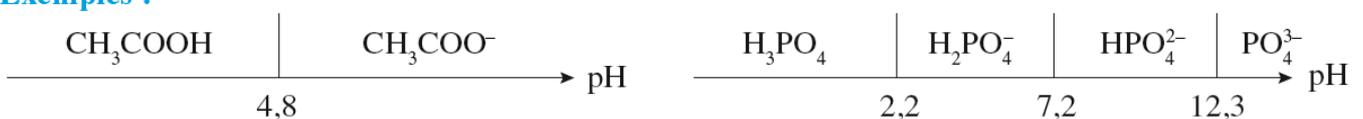
## II– Diagramme de prédominance

Le domaine pour lequel A prédomine devant B est appelé **domaine de prédominance** de A.

$$pH = pK_A + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$



### Exemples :



## II– Méthode de la RP pour calculer un pH

Idee fondamentale : le pH et toutes les concentrations sont des paramètres de l'état d'équilibre et de lui seul. **ILS NE DEPENDENT PAS DU CHEMIN SUIVI.**

### MÉTHODE :

Nous allons choisir un chemin fictif (le chemin le plus simple) pour arriver à un système équivalent en quantité de matière.

① TRACER un axe de  $pK_A$  en écrivant les couples de toutes les espèces en présence (on écrit systématiquement les deux couples de l'eau).

② SOULIGNER sur l'axe (au crayon) les espèces présentes dans le milieu.

③ a. IDENTIFIER l'acide le plus fort et la base la plus forte parmi les espèces soulignées.

b. ÉCRIRE la réaction entre ces deux espèces.

c. CALCULER la constante d'équilibre de cette réaction à l'aide de la formule  $K = 10^{\pm|\Delta pK_A|}$ .

Deux cas sont alors possible : si  $K > 1$ , continuer la méthode avec l'étape ③ d. et si  $K < 1$  passer à l'étape ④.

d. Si  $K > 1$  la réaction est appelée RPQ (réaction prépondérante quantitative). FAIRE un tableau d'avancement en la considérant comme totale.

e. SOULIGNER sur l'axe les nouvelles espèces apparue et « DESOULIGNER » celles qui ont disparues.

f. Répéter l'étape 3 en repartant de ③ a.

④ Si  $K < 1$  la réaction est appelée RPP (réaction prépondérante principale ; parmi les réactions avec  $K < 1$ , c'est celle qui a le plus grand  $K$ ). FAIRE un tableau d'avancement (on pourra tenter de négliger  $x$  devant  $C_0$  si la réaction semble très peu déplacée :  $K < 10^{-4}$ ).

⑤ EXPRIMER  $K$  en fonction de  $x_f$  et calculer  $x_f$ . Si vous avez fait l'hypothèse d'une réaction très peu déplacée, vérifier que  $x_f$  était bien négligeable devant  $C_0$ .

⑥ CALCULER le pH en utilisant une de ces 3 formules selon le cas :

✓  $pH = -\log[H_3O^+]$

✓  $pH = 14 - pOH$

✓  $pH = pK_A + \log[A^-]/[AH]$

⑦ Rigoureusement il faudrait vérifier que la RS1 (réaction secondaire n°1, c'est celle qui a le  $K$  le plus grand après la RPP) n'a aucune influence sur le pH. Trouver la RS1 parmi plusieurs RS n'est pas évident, il faut parfois calculer de tête plusieurs  $K$ . Cette étape n'est pas toujours exigée à l'écrit comme à l'oral et sera traité sur un exemple. Si la RS est l'autoprotolyse de l'eau, on se contente de vérifier que  $pH < 6,5$  ou  $pH > 7,5$ .

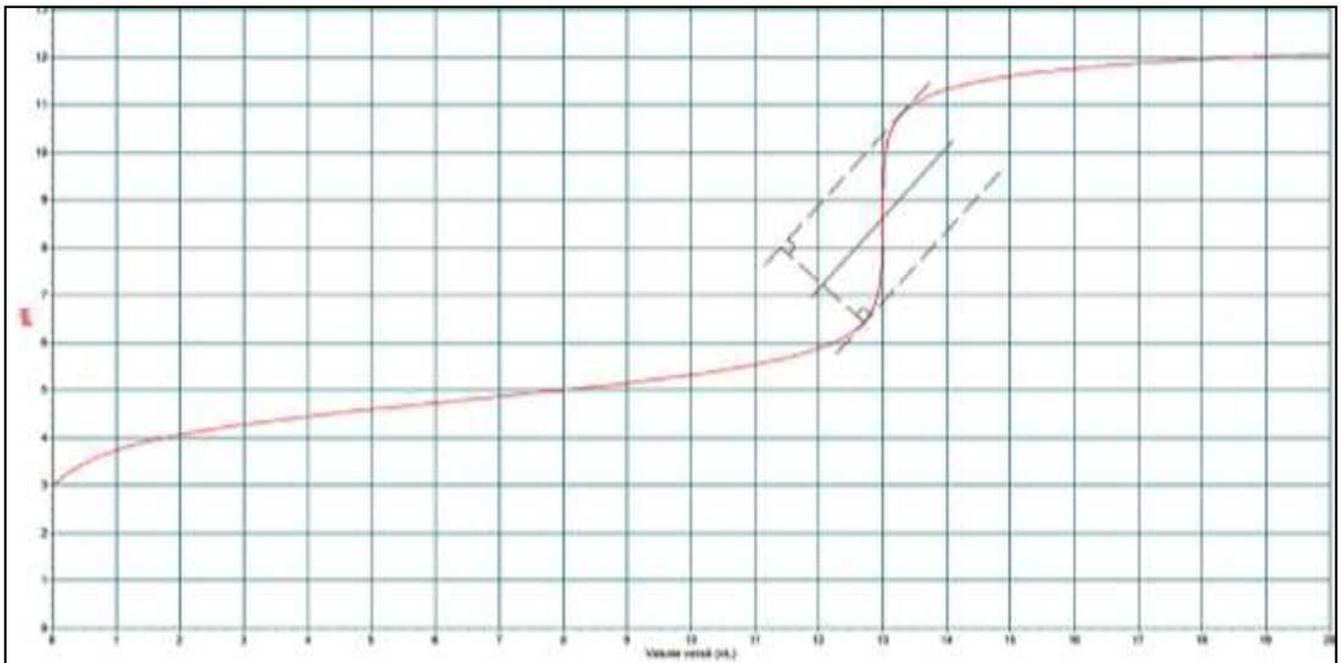
Dans certains ouvrages, vous pourrez trouver ces formules toutes prêtes qui se démontrent facilement à partir de la méthode de la RP :

- Acides forts :  $\text{pH} = -\log C_0$
- Bases fortes :  $\text{pH} = 14 + \log C_0$
- Acides faibles :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_0)$
- Bases faibles :  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \log C_0)$
- Ampholyte :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$

### III- Solutions tampons

Une **solution tampon** acide/base est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base ET par dilution.

- Une solution tampon peut être préparé d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dans les proportions comparables telles que le pH de la solution soit dans l'intervalle  $[\text{p}K_A - 1 ; \text{p}K_A + 1]$ .
- On visualise très bien cette propriété sur la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte (par exemple  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par  $\text{OH}^-$ ) :



À la demi-équivalence  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  et  $\text{pH} = \text{p}K_A$ . On s'aperçoit que la courbe fait un « plat ». Donc le pH varie peu si on ajoute de l'acide (on se déplace vers la gauche) ou de la base (on se déplace vers la droite). La solution contenue dans le bécher à la demi-équivalence est donc une solution tampon.

- Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon :

$$\beta = \left| \frac{dc_b}{dpH} \right| = \left| \frac{dc_a}{dpH} \right|$$

où  $dc_a$  et  $dc_b$  sont les variations de  $c_a$  et  $c_b$  pour entraîner une variation de pH  $dpH$ .  $\beta$  est d'autant plus grand que la solution tampon est efficace, il est maximal pour  $\text{pH} = \text{p}K_A$  (cf courbe ci-dessus).

## EXERCICES

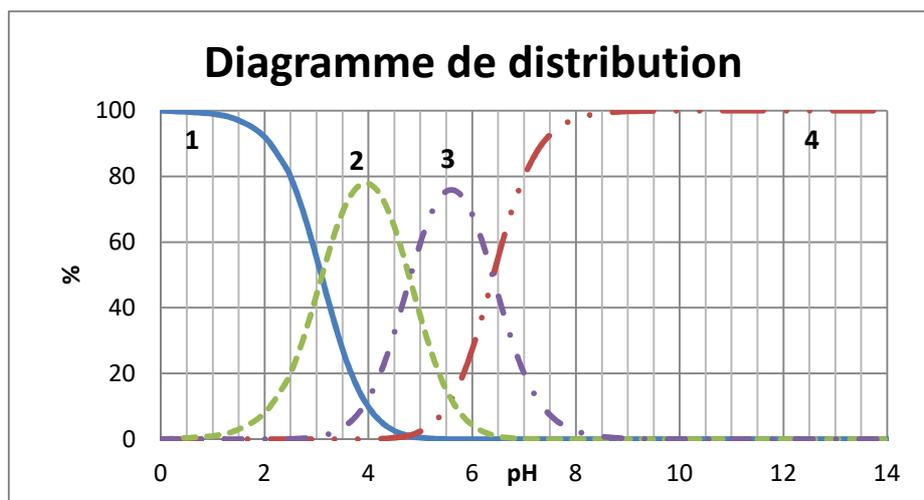
**Exercice 1 :** Trouver dans chaque cas, la réaction prépondérante, déterminer la constante associée, puis le pH. On appelle  $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Lorsque dans la vérification des hypothèses, plusieurs équilibres sont à considérer, ne prendre que celui de plus grande constante d'équilibre.

1.  $[\text{NH}_3]_0 = C_0$
2.  $[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = C_0$
3.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 = C_0$
4.  $[\text{HS}^-]_0 = C_0$
5.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0$  ; 5'.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 \times 10^{-2}$  ; 5''.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 \times 10^{-4}$
6.  $[\text{HNO}_3]_0 = C_0$
7.  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = C_0$
8.  $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = C_0$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 2C_0$

Données :

Couple	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}$
$\text{p}K_A$	9,2	4,8	7,5	7	13	2,2

**Exercice 2 :** L'acide citrique est un triacide faible noté simplement  $\text{H}_3\text{A}$  par la suite. Le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide citrique en fonction du pH est représenté ci-dessous.



1. Identifier chacune des courbes à une espèce acido-basique.
2. En déduire les  $\text{p}K_A$  successifs de l'acide citrique (notés  $\text{p}K_{A1}$ ,  $\text{p}K_{A2}$  et  $\text{p}K_{A3}$ ).
3. On prépare  $V_0 = 250 \text{ mL}$  de solution aqueuse (S) en dissolvant dans une fiole jaugée  $m_0 = 1,05 \text{ g}$  d'acide citrique monohydraté,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sont introduites dans (S) quelques gouttes d'hélianthine : une coloration rose apparaît. On donne :  $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$ .
  - a. Calculer la concentration totale  $C_0$  en acide citrique introduit.
  - b. En utilisant le diagramme de distribution et les résultats de l'expérience avec l'hélianthine, écrire l'équation de la réaction responsable de l'acidité de la solution.
  - c. Calculer le pH de la solution (S).
  - d. Déterminer la concentration des espèces acido-basiques minoritaires de l'acide citrique, et vérifier qu'on pouvait bien les négliger dans le calcul précédent.

Donnée : Zone de virage de l'hélianthine 3,1-4,4 (Rouge orangé à  $\text{pH} < 3,1$  et jaune à  $\text{pH} > 4,4$ ).

**Exercice 3 :** Calculer le pH des solutions suivantes.

1. Sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (diacide de  $\text{p}K_{\text{A}} 7$  et  $13$ ).
2. Acide oxalique à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (l'acide oxalique est un diacide noté  $\text{AH}_2$  de  $\text{p}K_{\text{A}} 1,23$  et  $4,19$ ).
3. Acide sulfurique à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (première acidité forte ; deuxième acidité  $\text{p}K_{\text{A}}(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$ ).

**Exercice 4 :** Calculer le pH des solutions suivantes.

1. Solution d'acide formique à  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'acide acétique à  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
2. Solution d'acide formique à  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'acide acétique à  $C_2 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^- : \text{p}K_{\text{A}1} = 3,8$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- : \text{p}K_{\text{A}2} = 4,8$ .

### **Exercice 5 : Tampons acide/base**

**Partie A :** Dans un litre de solution d'acide acétique à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on ajoute  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$  d'acétate de sodium. On obtient une solution B.

1. Calculer le pH de la solution obtenue.
2. On ajoute ensuite dans cette solution  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'un acide fort, sans variation de volume. Calculer le nouveau pH obtenu, le comparer avec la valeur du pH de la solution B.
3. Quelle variation de pH aurait-on eu si on avait introduit les  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'un acide fort dans un litre d'eau pure ?
4. Évaluer le pouvoir tampon des 2 solutions (le mélange acide/base conjugué et l'eau).

**Partie B :** Dans 1,0 L d'eau, on ajoute 0,50 mol d'un acide fort.

5. On veut, avec cette solution, préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 3,5$ . Quel espèce faut-il ajouter et en quelle quantité ?

Données :  $\text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $\text{p}K_{\text{A}}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$ .

### **Exercice 6 : Soude carbonatée**

Les solutions de soude préparées à l'avance se carbonatent en présence du  $\text{CO}_2$  de l'air qui se solubilise très facilement dans ces solutions, passant dans l'eau sous forme de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  puis réagissant avec  $\text{HO}^-$  pour donner des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ainsi, la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions alcalines (basiques) est-elle élevée. Une solution de soude initialement à  $C_1$  est dite *carbonatée à x pourcent*, si elle a dissout l'équivalent en concentration de  $(x/100) \times C_1$  en dioxyde de carbone. On souhaite ici évaluer le pH d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , carbonatée à  $x \%$  :

1. Évaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , non carbonatée.
2. Évaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , carbonatée à 10 %.
3. Évaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , carbonatée à 20 %.
4. Placer sur un diagramme de prédominance les espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Vu l'ordre de grandeur du pH des solutions de soude carbonatées, sous quelle forme majoritaire se trouve l'élément carbone dans une solution de soude carbonatée ? Exprimer en fonction de  $x$  et de  $C_1$  les concentrations en espèces ioniques majoritaires dans une solution de soude carbonatée.

Données :  $\text{p}K_{\text{A}1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $\text{p}K_{\text{A}2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .