

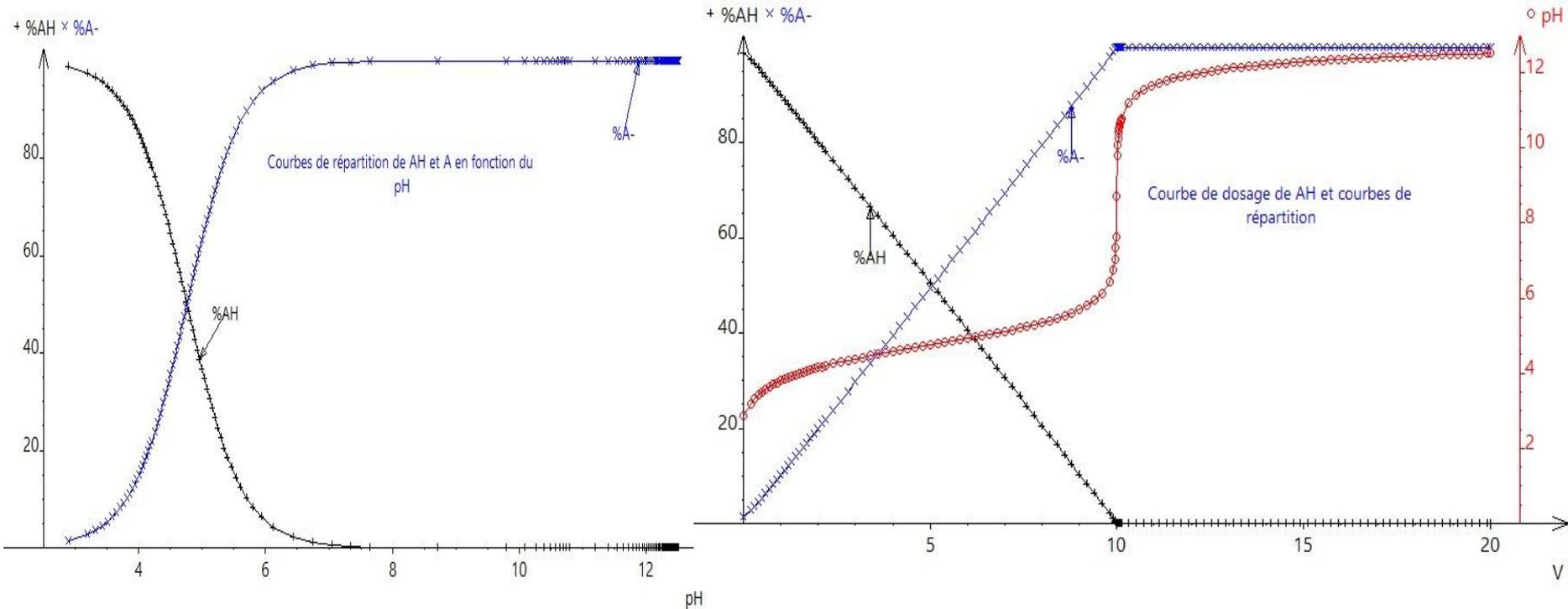
S-4 Calculs de pH (Méthode de la RP)

- I- Force des acides et des bases
- II- Echelle de pH dans H₂O
- III- Méthode de la RP
- IV- Calculs de pH simples

Toutes les réactions envisagées se déroulent en solvant aqueux.

Par conséquent :

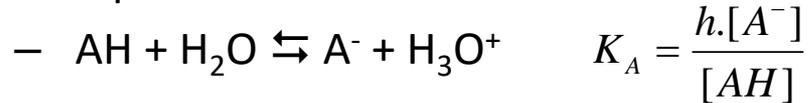
- $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$
- $a_{\text{espèce dissoute}}=[\text{espèce dissoute}]$
- $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log (h)$
- $\omega = [\text{HO}^-]$ $\text{pOH}=\text{p}\omega = -\log (\omega)$



I- Force des acides et des bases

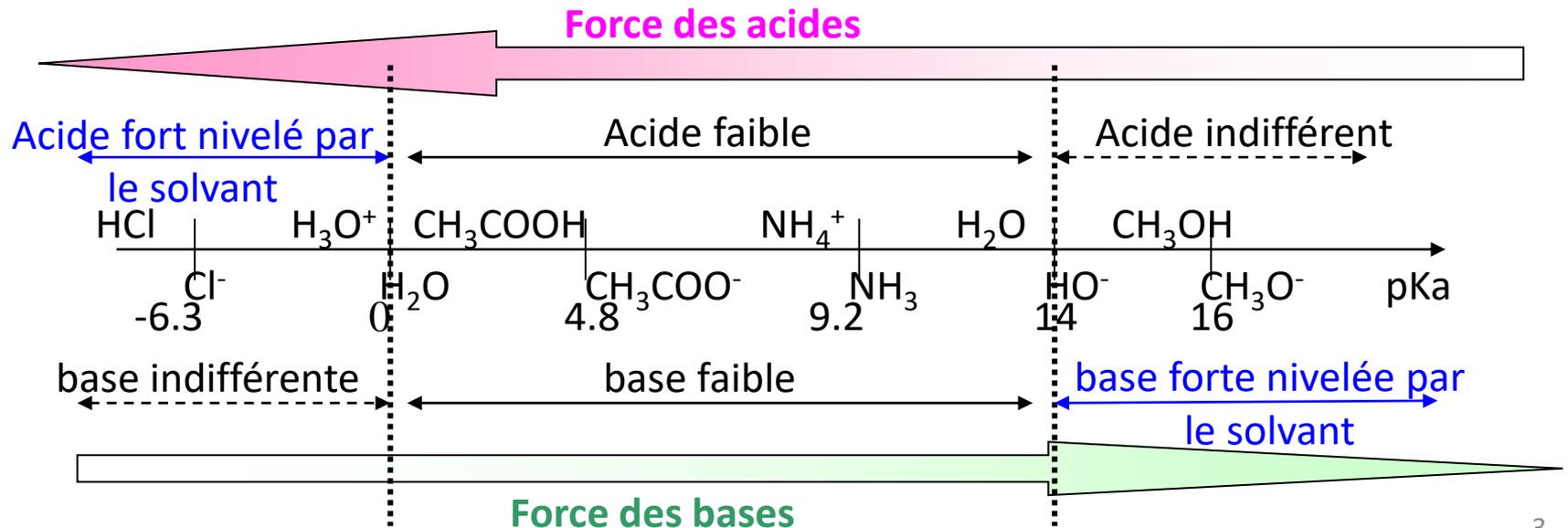
- **Constante d'acidité : échelle d'acidité**

- Equilibre d'action d'un acide sur l'eau :



- K_A la constante d'acidité et $pK_A = -\log K_A$

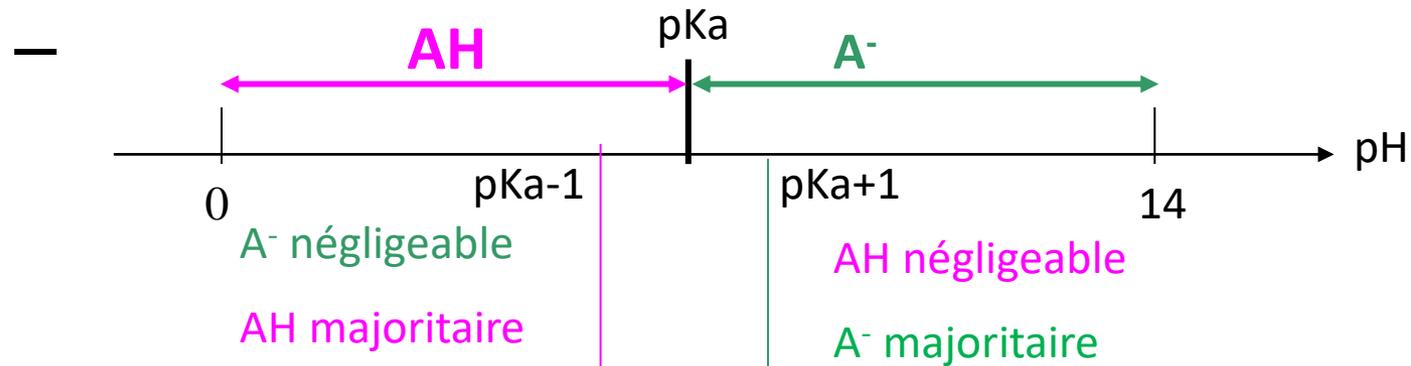
- **Notion d'acide fort (AF) - acide faible (Af)**



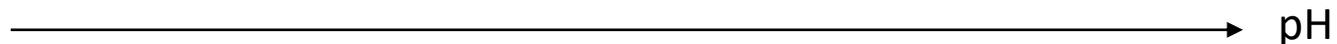
II- Echelle de pH dans H₂O

- **Définition:** $\text{pH} = -\log h$
 - Cette grandeur peut être déterminée expérimentalement à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode de référence cf TP, avec une précision de $\pm 0.01 - \pm 0.05$ unité pH.

- **Diagrammes de prédominance**



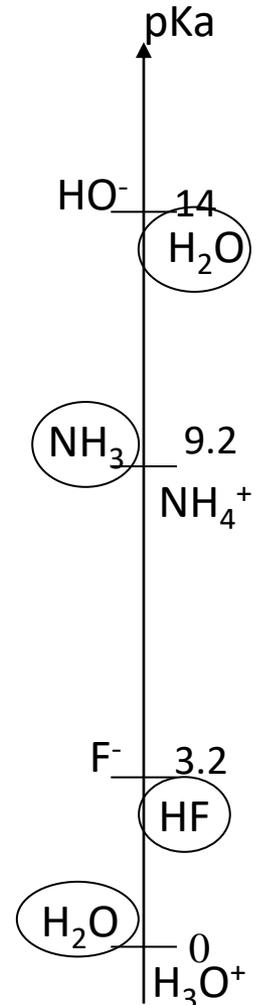
- cas polyacide H₂CO₃ ($\text{pKa}_1 = 6.2$; $\text{pKa}_2 = 12.3$)



III- Méthode de la RP

A- Position du problème

- Pour déterminer le pH d'une solution il faut tenir compte de la réaction de tous les acides avec toutes les bases. Ceci peut alors devenir très lourd en calculs.
- Ex : pH d'une solution d'un mélange de HF à 0.01 mol.L^{-1} et de NH_3 à 0.1 mol.L^{-1} .
 - On peut envisager 4 réactions :
 - (1) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - (2) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
 - (3) $\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{NH}_4^+$
 - (4) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 - Il faudrait donc en théorie considérer ces 4 équilibres simultanés.
- On va donc faire des **approximations** qui sont justifiées : car expérimentalement : le pH est relevé à $\pm 0,01$ unité pH (le plus souvent à $\pm 0,05$ ou $\pm 0,1$)
- il est par conséquent illusoire de vouloir afficher un résultat théorique de pH avec plus de deux chiffres après la virgule (en général, un chiffre après la virgule suffi).

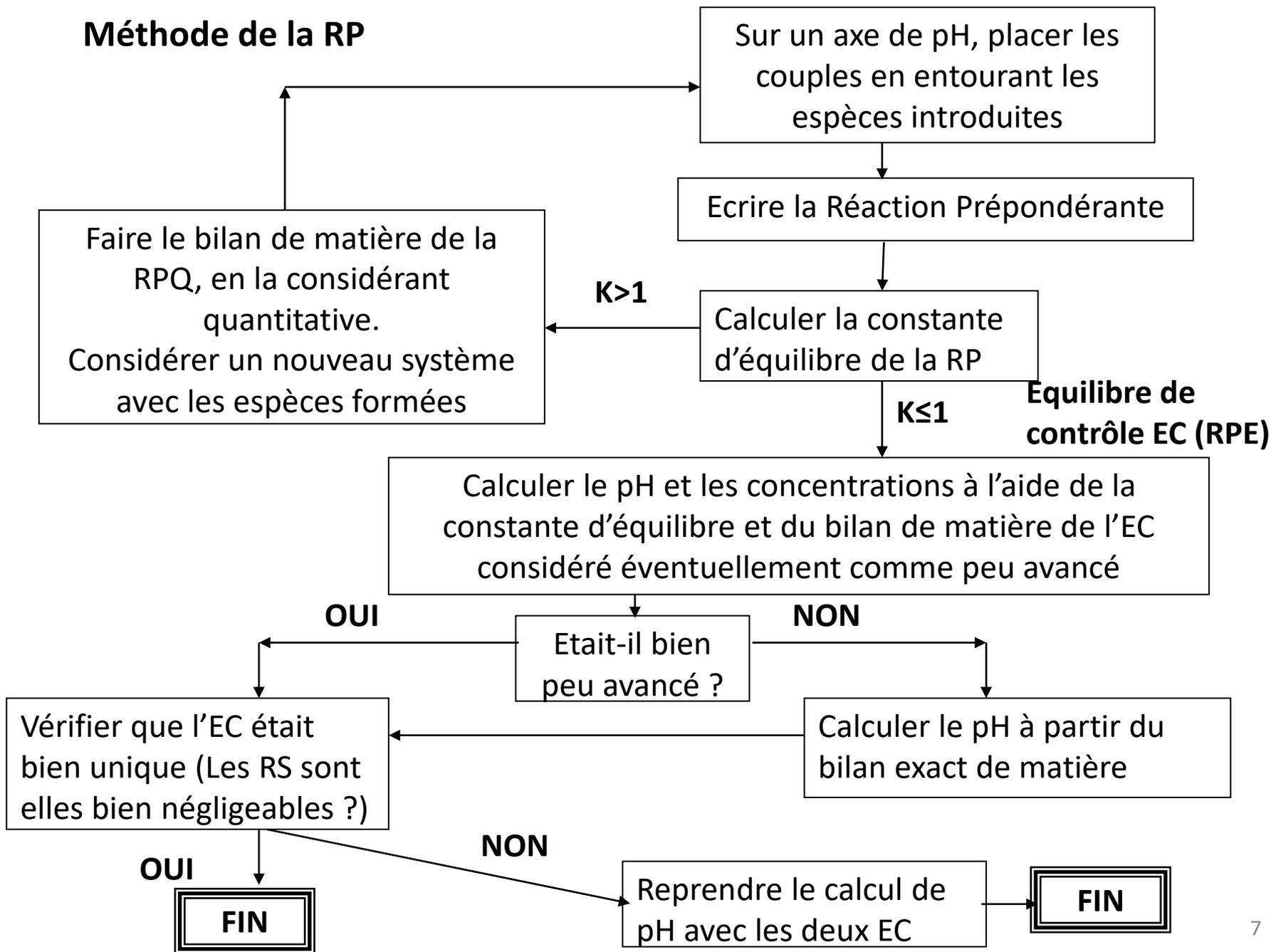


B- Méthode de la RP

1- méthode de la RP

- la RP ou réaction prépondérante est la réaction ayant la plus grande constante (celle correspondant au « gamma » le plus grand : entre l'acide le plus fort est la base la plus forte)
 - si $K > 1$, les RP sont appelées **RPQ** (RP quantitative)
 - la RP de $K \leq 1$ la plus grande est **l'équilibre de contrôle EC** (ou encore réaction prépondérante d'équilibre)
 - les autres réactions sont nommées (peut être temporairement) réactions secondaires (**RS**).

Méthode de la RP



2- détermination de K

- Calcul littéral

Reprenons l'exemple précédent :

- (1) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (2) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
- (3) $\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{NH}_4^+$
- (4) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$

– reste à déterminer K_3 et K_4

$$K_3 = \dots \frac{[\text{F}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{HF}][\text{NH}_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{6.0}$$

– idem pour K_4

- Détermination graphique :

– gamma droit $K_i = 10^{+|\Delta \text{pKa}|}$

⇒

– gamma inversé $K_i = 10^{-|\Delta \text{pKa}|}$

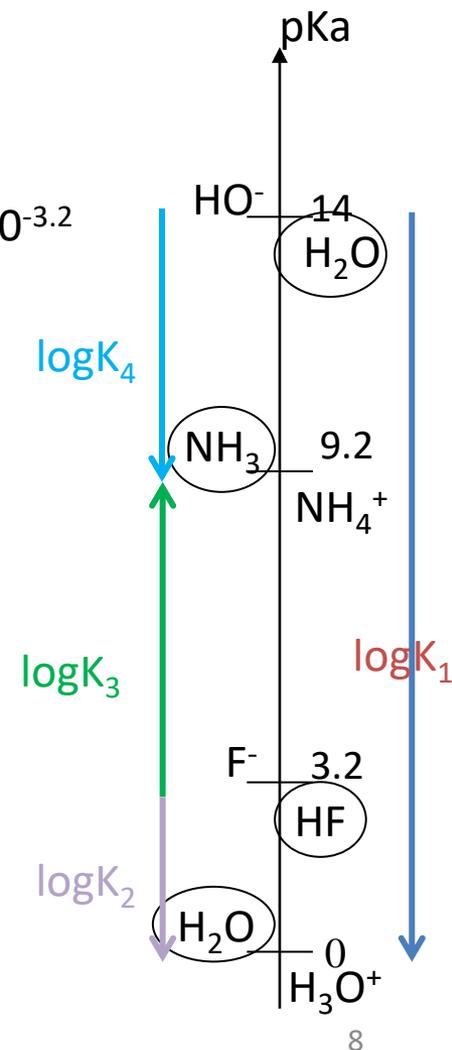
⇒

$$K_1 = K_e = 10^{-14}$$

$$K_2 = K_{A1} = 10^{-3.2}$$

$$K_3 = ?$$

$$K_4 = ?$$



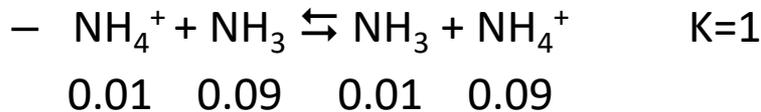
3- Application de la méthode de la RP à l'exemple précédent :

- RP1 \Rightarrow RPQ
 \Rightarrow Faire le bilan de matière de la RPQ, en la considérant quantitative.



EI
EF

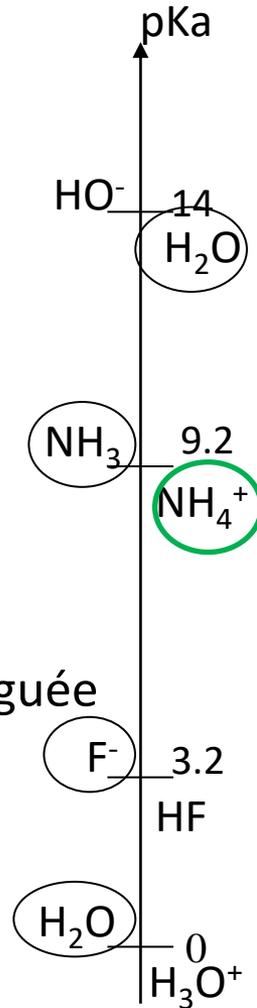
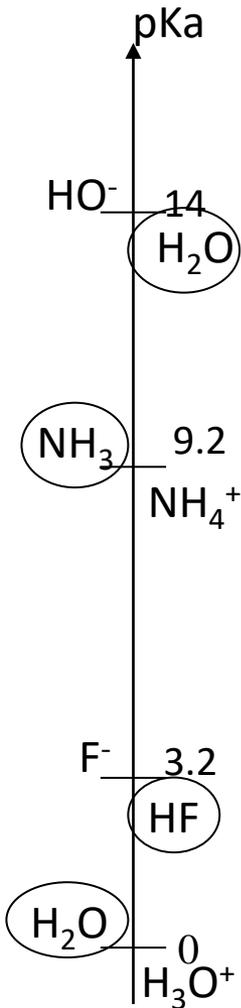
- RP2 \Rightarrow EC
 \Rightarrow Calculer le pH et les concentrations à l'aide de K



- La solution équivalente correspond à un mélange A/B conjuguée

4- Quand négliger l'autoprotolyse de l'eau ?

- On peut mq que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si $\text{pH} < 6.5$ ou $\text{pH} > 7.5$



IV- Calculs de pH simples

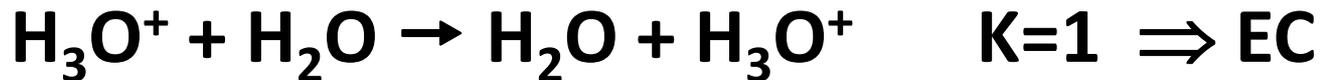
A- méthodologie

Dans tous les cas : Appliquer la méthode de la RP

- 1- Déterminer la ou les RP identifier l'EC
- 2- Déterminer la constante d'équilibre associé à l'EC
- 3- Poser le tableau d'avancement, le résoudre et déterminer la valeur du pH à l'aide de ξ_{eq} , en faisant souvent l'hypothèse que l'équilibre est peu avancé.
- Formules de calcul de pH
 - (1) $pH = -\log h$
 - (2) $pH = pK_a + \log[A^-]/[AH]$
 - (3) $pH = pK_e - pOH = 14 + \log w$
- 4- en déduire la composition de la solution à l'équilibre.
- 5- vérifier les hypothèses
- 6- Placer le résultat sur un axe gradué en pH

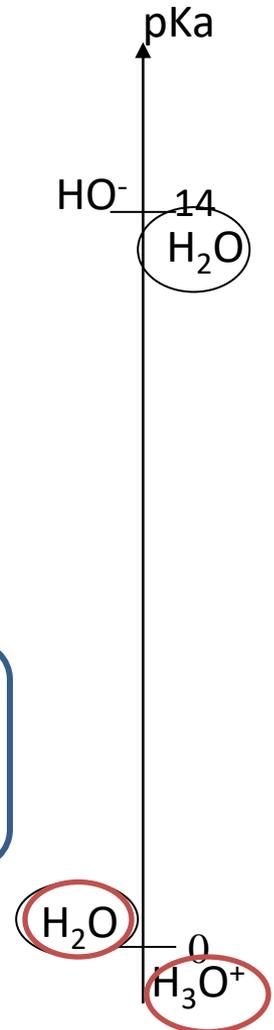
B- Monoacide fort de concentration initiale C:

- Déterminons la RP :



- Et $[\text{H}_3\text{O}^+]=C$
- \Rightarrow formule (1) $\text{pH} = -\log h$

• donc pH d'un monoacide fort **$\text{pH}=-\log c=\text{pc}$** , si $\text{pH} < 6.5$ car APE doit être négligeable



C- Monoacide faible :

- Déterminons la RP

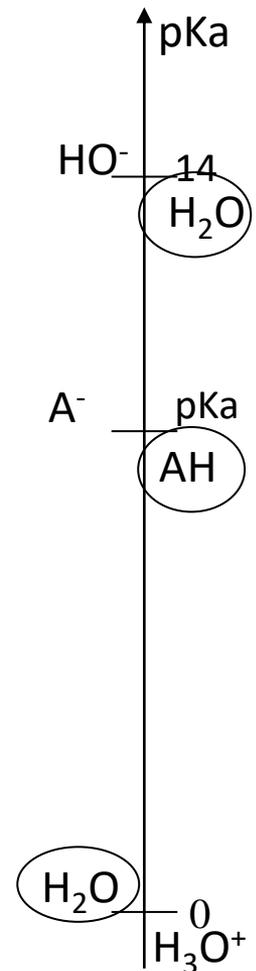


El C excès 0 0

EF

EF(H₁)

- Eventuellement H₁ : l'équilibre est peu avancé
- On trouve ξ_{eq} à l'aide de $K=K_A = Q_{\text{eq}} = h^2/(C-h) \approx h^2/C$ (si H₁ valable)
- AU choix :
 - (1) $\text{pH} = -\log h = -\log \xi_{\text{eq}}$
 - (2) $\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}] = \text{pKa} + \log \xi_{\text{eq}}/(C - \xi_{\text{eq}}) \approx \text{pKa} + \log \xi_{\text{eq}}/C$
- Vérification des H :
 - H₁ si $\text{pH} < \text{pKa} - 1$ (AH majoritaire)
 - H₂ APE négligeable si $\text{pH} < 6.5$



D- Monobase forte

- **RP : $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-$ $K=1 \Rightarrow \text{EC}$**
- (3) $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 + \log w$
- pH d'une monobase forte $\text{pH} = 14 + \log c = 14 - \text{p}c$, ssi $\text{pH} > 7.5$ car APE doit être négligeable.

E- Monobase faible

- **RP : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AH} + \text{HO}^-$ $K = K_e/K_A = 10^{\text{pK}_a - \text{pK}_e} < 1 \Rightarrow \text{EC}$**

El C ex 0 0

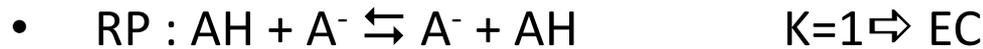
EF $C - \xi_{\text{eq}}$ ex ξ_{eq} $\xi_{\text{eq}} = w$

EF(H_1) $\sim C$ ex ξ_{eq} $\xi_{\text{eq}} = w$

- Eventuellement H_1 : l'équilibre est peu avancé
- On trouve ξ_{eq} à l'aide de $K = K_e/K_A = Q_{\text{eq}} = w^2/(C-w) \approx w^2/C$ (si H_1 valable)
- AU choix :

- (2) $\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}] = \text{pK}_a + \log(C - \xi_{\text{eq}})/\xi_{\text{eq}} \approx \text{pK}_a + \log C/\xi_{\text{eq}}$
- (3) $\text{pH} = 14 + \log w = 14 + \log \xi_{\text{eq}}$
- Vérification des H :
 - H_1 si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$ (A^- majoritaire)
 - H_2 APE négligeable si $\text{pH} > 7.5$

F- Mélange A/B conjugué

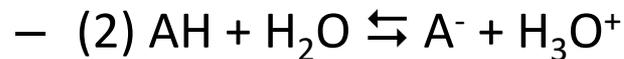


- (2) $pH = pKa + \log[A^-]/[AH]$

- $pH = pK_A + \log[A^-]/[AH]$

ssi $h \ll c_b$ et $w \ll c_a$

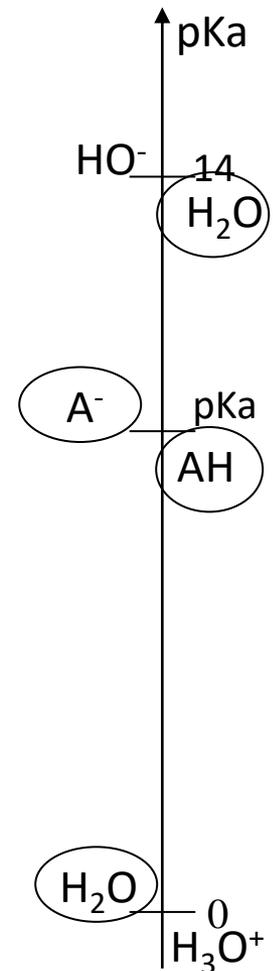
- En effet on a négligé les 3 équilibres suivants :



ssi $[A^-]_2 \ll [A^-]_{EC}$ cad si $h \ll c_b$



ssi $[AH]_3 \ll [AH]_{EC}$ cad si $w \ll c_a$



Rappel : Solution tampon

- Définition : une solution tampon acide/base est une solution dont le pH varie peu :
 - lors d'une addition modérée d'acide ou de base forte.
 - **et** lors d'une dilution modérée.
- Réalisation pratique d'un mélange tampon : il s'agit d'un mélange d'acide et de sa base conjuguée dans des proportions comparables (le pH de la solution sera ainsi proche du pKa (schématiquement entre pKa -1 et pKa + 1)).
- Une solution tampon est souvent 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 . β est d'autant plus grand que la solution tampon est efficace, il est maximal pour $pH=pK_A$ (cf dosage A/B).

