

S-4 : Calcul de pH

S-4 CALCULS DE PH : METHODE DE LA REACTION PREPONDERANTE (RP)

Toutes les réactions envisagées se déroulent en solvant aqueux.

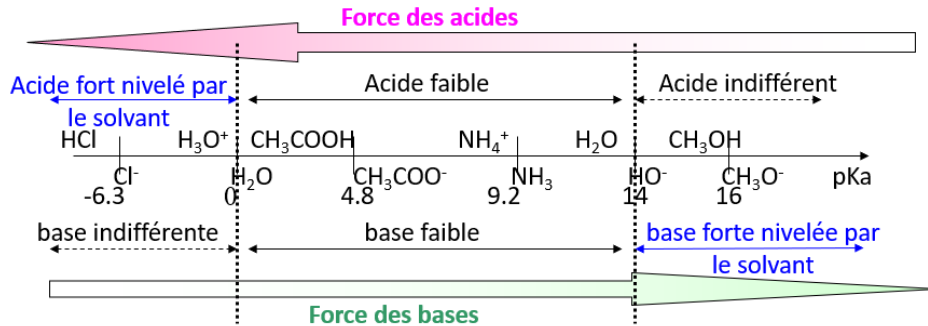
Par conséquent :

- $a_{H_2O}=1$
- $a_{\text{espèce dissoute}}=[\text{espèce dissoute}]$
- $h = [H_3O^+]$ $pH = -\log a(H_3O^+) = -\log(h)$
- $\omega = [HO^-]$ $pOH=p\omega = -\log(\omega)$

I- Force des acides et des bases

- **Constante d'acidité : échelle d'acidité**
 - Equilibre d'action d'un acide sur l'eau :
 - $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
 - K_A la constante d'acidité et $pK_A = -\log K_A$
- **Notion d'acide fort (AF) - acide faible (Af)**

$$K_A = \frac{h \cdot [A^-]}{[AH]}$$



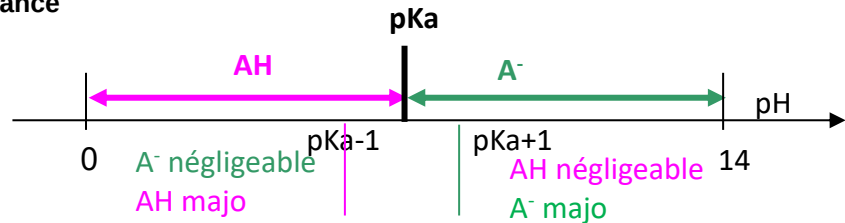
II- Echelle de pH dans H₂O

- **Définition:** $pH = -\log h$

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.

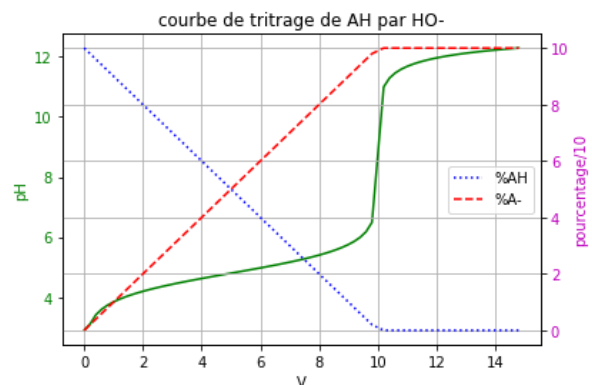
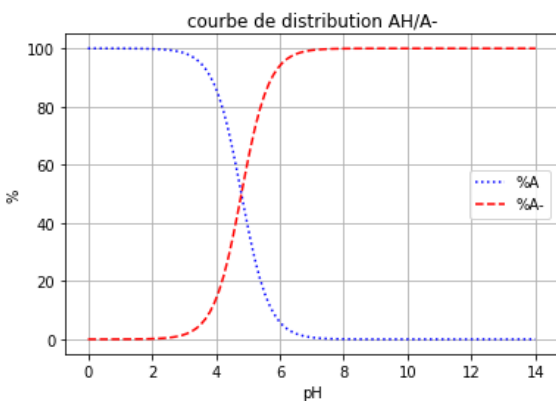
- **Diagrammes de prédominance**

- AH **prépondérante** devant A⁻ :
 $\Leftrightarrow [AH] > [A^-]$
- AH **majoritaire** devant A⁻ ou A⁻ négligeable devant AH
 $\Leftrightarrow [AH] > 10 [A^-]$



cas d'un polyacide H₂CO₃ (pK_{a1}=6.2; pK_{a2}=12.3)

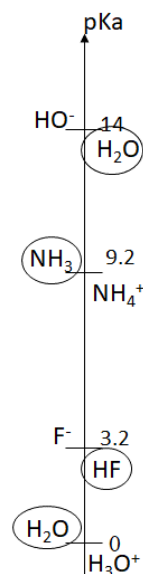
- **Courbes de distribution**



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) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
 - 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).

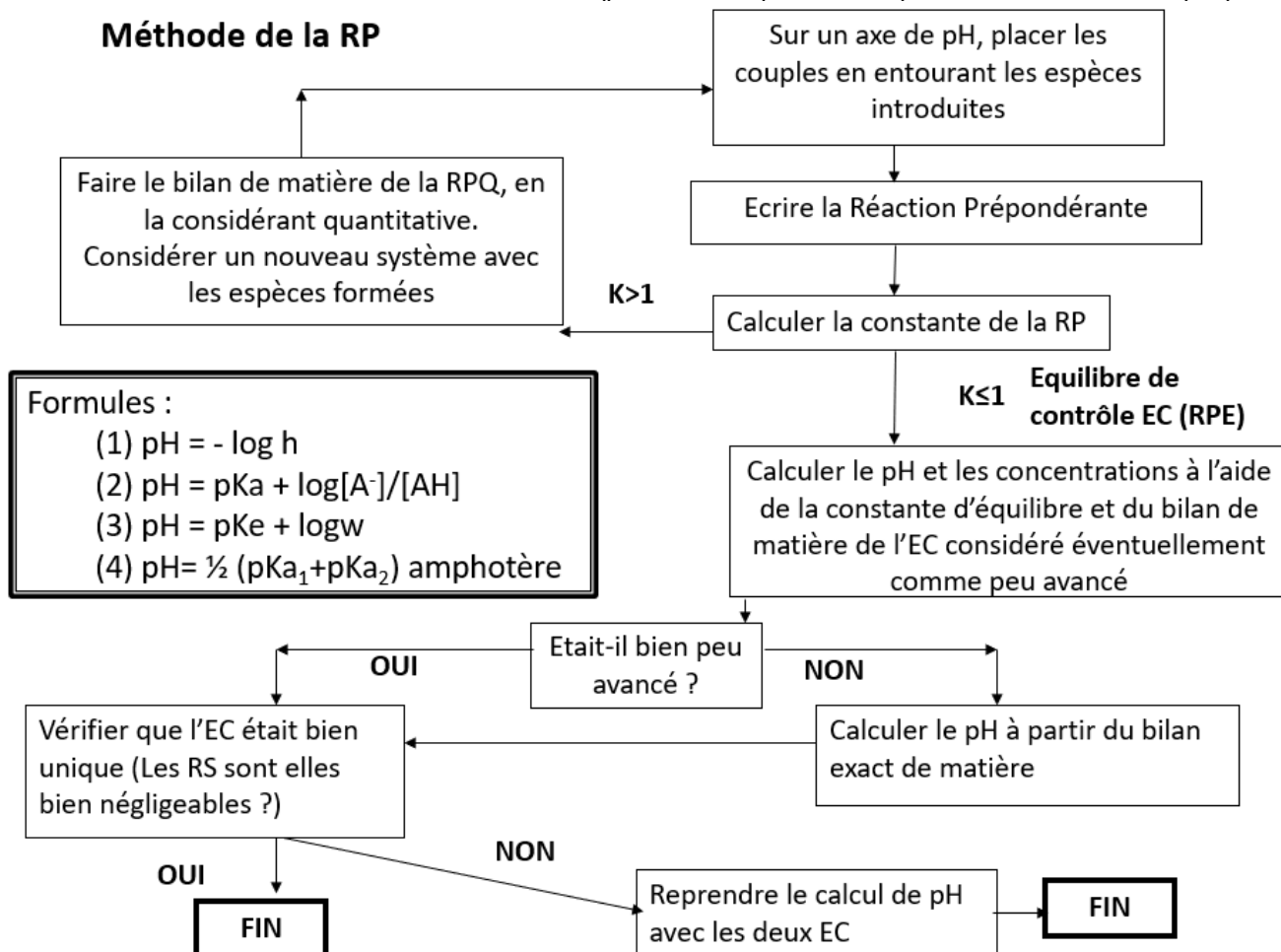


B- Méthode de la RP

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 et 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 **RPE**)
 - les autres réactions sont nommées (peut être temporairement) réactions secondaires (**RS**).

Méthode de la RP



Formules :

- $\text{pH} = -\log h$
- $\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}]$
- $\text{pH} = \text{pKe} + \log w$
- $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$ amphotère

2- détermination de K

• Calcul littéral

Reprenons l'exemple précédent :

- (1) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_1 = K_e = 10^{-14}$
- (2) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ $K_2 = K_{A1} = 10^{-3.2}$
- (3) $\text{HF} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{NH}_4^+$ $K_3 = ?$
- (4) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ $K_4 = ?$

S-4 : Calcul de pH

- reste à déterminer K_3 et K_4
- $K_3 = \frac{[F^-][NH_4^+]}{[HF][NH_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{6.0}$
- idem pour $K_4 = \dots\dots\dots$

• Détermination graphique :

- gamma droit $K_i = 10^{+|\Delta pK_a|}$
- gamma inversé $K_i = 10^{-|\Delta pK_a|}$

⇒

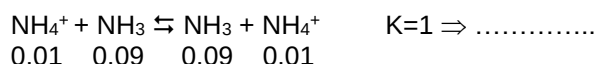
⇒

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

• RP1



• RP2

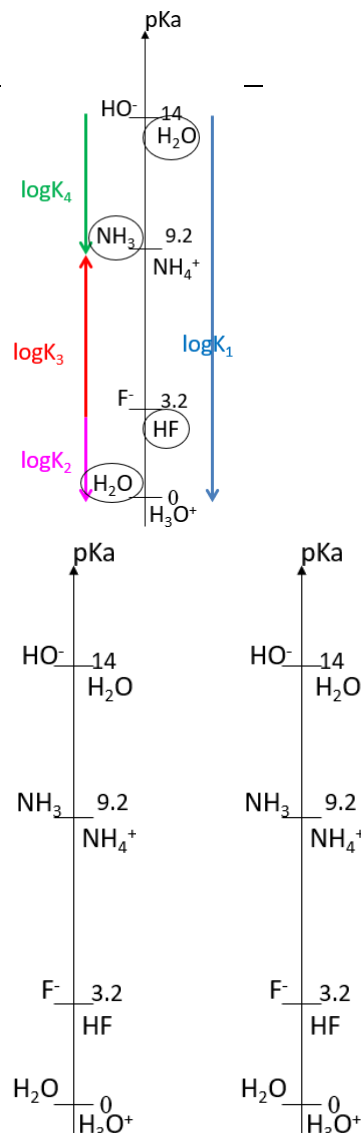


- La solution équivalente correspond à un mélange A/B conjuguée
- Calcul de pH : pH=

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

- On peut mq que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si pH < 6.5 ou pH > 7.5

5- vérification des H dans le cas de l'exemple :



IV- Méthodologie : Calculs de pH simples : Appliquer la méthode de la RP

- 0- Identifier les acides forts et les bases fortes faites les réagir totalement avec H_2O pour forme H_3O^+ et HO^- .
- 1- Déterminer la ou les RP (acide le plus fort en bas à droite avec la base la plus forte en haut à gauche) 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 = pKa + log[A]/[AH]
- (3) pH = pKe - pOH = 14 + logw
- (4) pH = $\frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$ pour les amphotères
- 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

V- Solutions tampons :

- 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 telles que le pH de la solution soit dans l'intervalle $[pK_A - 1 ; pK_A + 1]$.
- 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).