

CALCULS de pH

en solution aqueuse diluée

B.T.S. I.A.A. - D4.12

Chap. 2.2

Partie I

(généralités - acides)



ChimAlim v. 1.0-09/01

Pour obtenir une version imprimable contacter le webmestre :

Il suffit de fournir en échange un chapitre de cours ou des exercices originaux, etc...

2.2 - Calculs de pH (méthode de la réaction prépondérante)

Seule une mesure pH-métrique permet de connaître le pH réel d'une solution.

Ceci dit - d'une part, les mesures de pH précises nécessitent des conditions draconiennes,

- d'autre part le calcul du pH d'une solution à l'aide de la méthode de la réaction prépondérante permet :

- de faire des prévisions (préparations de solution tampon, choix d'un bon indicateur...) sans calcul complexe ;

- d'exercer son raisonnement et, bien sûr, de résoudre les exercices proposés !

Remarque : Toutes les valeurs numériques utilisées dans ce chapitre correspondent aux grandeurs prises à une température de 25°C.

1. Rappel

Une réaction est dite **prépondérante** (R.P.) quand ses produits sont majoritaires devant ceux des autres réactions possibles, c'est-à-dire quand la réaction présente le degré d'avancement le plus élevé. C'est la réaction la plus « efficace » parmi toutes les réactions possibles dans un milieu réactionnel donné.

Dans le cas de réactions acido-basiques, les paramètres principaux intervenant sont :

- les **constantes d'acidité** et
- les **concentrations initiales** des espèces acido-basiques introduites
- la stoechiométrie de la réaction, mais ce paramètre n'intervient généralement pas dans le cas des réactions acido-basiques.

2 Aspect quantitatif

Il faut tout d'abord, définir avec quelle précision vous souhaitez obtenir vos valeurs de pH, en gardant à l'esprit qu'une précision supérieure à 0,01 unité pH ne présente aucun intérêt sur la plan pratique.

Attention ! Le niveau d'exigence choisi se répercute sur les approximations qui seront effectuées et donc sur les **limites d'utilisation** des “formules” simplifiées obtenues.

Remarque : l'expression simplifiée usuelle de la constante d'équilibre n'est valable que si la concentration globale en espèces ioniques présentes est $\leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. (cf. chap. Équilibres chimiques), pour des concentrations plus élevées les valeurs des pH calculés seront très approximatives. 

2.1 Espèces prédominantes

Nous admettons, par ex., que l'espèce X prédomine sur une autre Y si $[X] \gg [Y]$.

Par voie de conséquence, on négligera (approximation) dans **une somme ou une différence**, la grandeur Y devant X.

Choix habituels :

- Pour $[X] \geq 10.[Y]$ dans le cas des ions hydronium et hydroxyde, car les pH calculés seront exprimés au mieux, à 0,05 unité pH près, (or une incertitude sur les pH de 0,05 correspond à une incertitude sur la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ de 11,5% : $\Delta[H_3O^+]/[H_3O^+] = 2,3.\Delta pH$). 

- Pour les autres espèce par ex. si $[X] \geq 100 [Y]$ (ou $[X] \geq 10.[Y]$ ou $[X] \geq 20.[Y]$ selon le niveau d'exigence souhaité).

2.2 Premières approximations :

(A une température de 25°C, la valeur du produit ionique de l'eau est $[H_3O^+].[HO^-] = K_e = 10^{-14}$)

⇒ **H_3O^+ prédominant sur HO^-** (approximation "milieu acide")

On négligera $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$ si :

$$\frac{[H_3O^+]}{[HO^-]} \geq 10 \text{ et comme } [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow \frac{[H_3O^+]^2}{K_e} \geq 10 \Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_e} \geq \sqrt{10 \cdot K_e}$$

soit $[H_3O^+] \geq \sqrt{10^{-13}}$ c'est-à-dire si $pH \leq 6,5$

⇒ **HO^- prédominant sur H_3O^+** (approximation "milieu basique")

On négligera $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$ si :

$$\frac{[HO^-]}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]^2} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{K_e}{10} \Rightarrow [H_3O^+] \leq \sqrt{10^{-15}}$$

c'est-à-dire si $pH \geq 7,5$

⇒ **Condition pour qu'un acide faible se comporte comme un "fort"**

Soit un acide HB presque totalement dissocié dans l'eau,
 $HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$

de constante d'acidité K_a , d'où :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[B^-]}{[HB]} \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{C_a - [HB]}$$

$$\text{si } \frac{[B^-]}{[HB]} \geq 10 \text{ alors } \Rightarrow C_a - [HB] \approx C_a \text{ et } \frac{K_a}{C_a - [HB]} \approx \frac{K_a}{C_a} \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{K_a}{C_a}$$

pour que l'acide se comporte comme un acide fort ($\alpha \approx 1$) : $\frac{K_a}{C_a} \geq 10$ ou $C_a \leq \frac{K_a}{10}$ soit $-\log C_a \geq pK_a + 1$

plus l'acide est faible, plus l'acide doit être dilué pour avoir un comportement d'acide fort.

2.3 Critère de quantitativité pour une réaction

Une réaction est totale ou quantitative si $K \gg 1$,

c'est-à-dire, si après réaction, il reste une quantité de réactant en défaut négligeable, par exemple., moins de 1% (5%, 10%...) de la quantité initiale du réactant.

⇒ Cas général

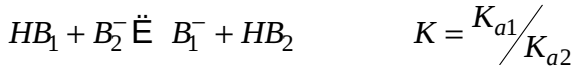
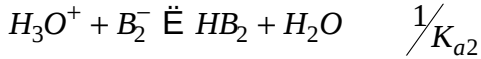
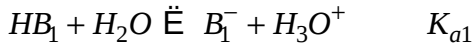
Pour la réaction : $C + D \rightleftharpoons E + F$

par exemple, en supposant $C_C = C_D$, cette réaction sera considérée comme quantitative et totale, si et seulement si, après réaction il reste, par exemple, moins de 1% des réactants, soit

$$[C] = [D] \leq \frac{[E]}{100} = \frac{[F]}{100} \Rightarrow K = \frac{[E] \cdot [F]}{[C] \cdot [D]} \geq \frac{100 \times 100}{1 \times 1} = 10^4$$

c'est-à-dire si $K \geq 10^4$

⇒ Application : Cas d'une réaction entre un acide HB_1 et une base B_2^- : $HB_1 + B_2^- \rightleftharpoons B_1^- + HB_2$



Si $K_{a1} / K_{a2} \geq 10^4$ soit si $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$ la réaction est quasi quantitative (>99%)

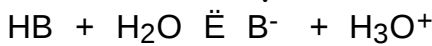
• Échelle de force

Si $K > 1$ la réaction se déroule dans le sens direct 1 : HB_1 est un acide plus fort que HB_2 et B_2^- est une base plus forte que B_1^-

Si $K < 1$ la réaction s'accomplit dans le sens inverse 2 : HB_1 est un acide moins fort que HB_2 ; B_2^- est une base moins forte que B_1^- .

Remarque : L'équilibre est toujours déplacé dans le sens qui correspond à la formation de l'acide le plus faible et de la base la plus faible ou si on préfère à la réaction (entraînant la disparition) de l'acide le plus fort avec la base la plus forte.

2.4 Domaine de prédominance pour un couple acide-base HB/B^-



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HB]}{[B^-]} \Rightarrow pH = pK_a - \log \frac{[HB]}{[B^-]} =$$

$$pK_a + \log \frac{[B^-]}{[HB]} \quad (\text{relation de Henderson - Hasselbach})$$

$$\text{a) } HB \text{ prédominant sur } B^- \text{ si : } [HB] \geq 10 \cdot [B^-] \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} \leq 10^{-1} \Rightarrow \log \frac{[B^-]}{[HB]} \leq -1$$

$$\text{soit } pH \leq pK_a - 1$$

$$\text{b) } B^- \text{ prédominant sur } HB \text{ si : } [B^-] \geq 10 \cdot [HB] \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} \geq 10 \Rightarrow \log \frac{[B^-]}{[HB]} \geq 1$$

$$\text{soit } pH \geq pK_a + 1$$

$$\text{c) } [B^-] = [HB] \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} = 1 \quad \text{soit } pH = pK_a$$

Forme prédominante :

On détermine ainsi 3 zones (diagramme de prédominance) fonction du pH pour tout couple acide/base

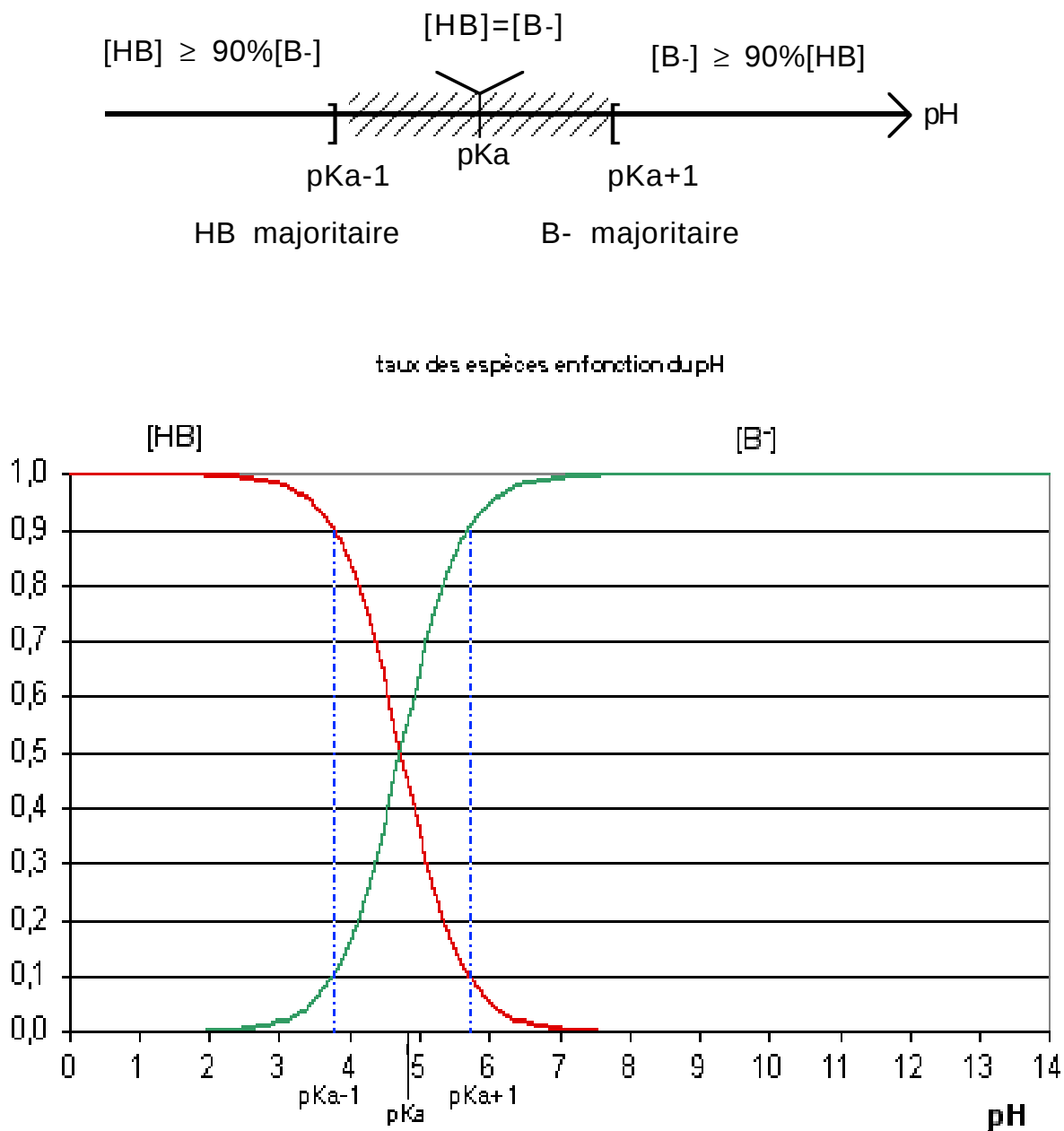


Fig.1 Evolution du taux α des formes acide et basique en fonction du pH
 $[X] = \alpha \cdot Ca$

3 Comment déterminer la réaction prépondérante

Étape 1 Faire un inventaire

- des espèces chimiques introduites pour réaliser la solution (s'il y a lieu, **après dissociation des sels**)
- puis des couples acide/base correspondants aux espèces acido-basiques (sans oublier ceux de l'eau).

Étape 2 Placer ces couples sur une échelle des K_a .

Attention à l'orientation de l'axe et à la disposition des acides et des bases par rapport à cet axe.

Le choix de l'orientation est impératif si on utilise la règle du gamma γ . Plusieurs dispositions sont possibles. Nous choisirons un axe vertical, sens croissant vers le haut pour les K_a c'est à dire croissant vers le bas pour les pK_a . La forme acide est située à gauche, la forme basique à droite.

Étape 3 • Recherche et écriture des équations-bilan des réactions acido-basiques possibles (à partir des espèces initialement présentes) classées selon l'ordre décroissant de leur constante de réaction K .

Étape 4 • Recherche de la R.P.

Remarque : les concentrations sont toujours exprimées par rapport au **mélange global** de toutes les solutions introduites.

Cas A : les concentrations initiales des réactifs sont du même ordre

Si la première des réactions présente une constante nettement supérieure aux autres, on pose comme hypothèse que c'est la réaction prépondérante ou **R.P.** . *En pratique, elle correspond à la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents dans la solution .*

On la considère comme la seule responsable des modifications de quantité d'espèces présentes. Les autres réactions seront considérées comme secondaires.

Cas B : les concentrations des réactifs initiaux sont très différentes (rapport ≥ 1000)

Si les constantes sont du même ordre, la réaction dont le réactif présente la concentration la plus élevée est choisi comme R.P.

⇒ Soit cette R.P. est un équilibre chimique, elle présente une constante d'équilibre estimée comme faible, c'est elle qui détermine alors en priorité la composition finale du système.

⇒ Soit la R.P. retenue est quantitative (ou quasi-quantitative car sa constante d'équilibre est très élevée). On considère alors cette réaction comme totale.

Après avoir fait un bilan des espèces restantes et des espèces formées après cette réaction , on calcule leurs concentrations respectives en faisant un bilan de matière.

Le nouvel état du système obtenu doit être étudié comme s'il s'agissait d'un nouveau mélange :

On recherche à nouveau une R.P. le caractérisant (et si nécessaire, ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange dont la RP n'est pas quantitative).

Remarque : Si on se trompe d'hypothèses, pas de panique ! l'étape 6 nous le signalera.

Étape 5 Comment calculer le pH ?

Un simple bilan de matière **de la réaction prépondérante** est réalisé, ensuite on écrit la constante d'équilibre correspondante à son équation-bilan, puis les calculs sur les concentrations sont effectués comme si cette réaction prépondérante était seule, en tenant compte de toutes les simplifications découlant des hypothèses émises, pour aboutir au calcul du pH.

(N.B. Dans quelques cas, on peut être contraint de tenir compte de deux R.P. - hors programme BTS-IAA)

Étape 6 • Vérification de toutes les hypothèses émises

Dans tous les cas, pour terminer, il reste à vérifier une à une, la validité de toutes les hypothèses émises au préalable. *L'utilisation d'un diagramme de prédominance des espèces (cf. §2.4) est simple et très pratique.*

• ***Si une (ou plus) des hypothèses n'est pas vérifiée, on recommence en formulant de nouvelles***

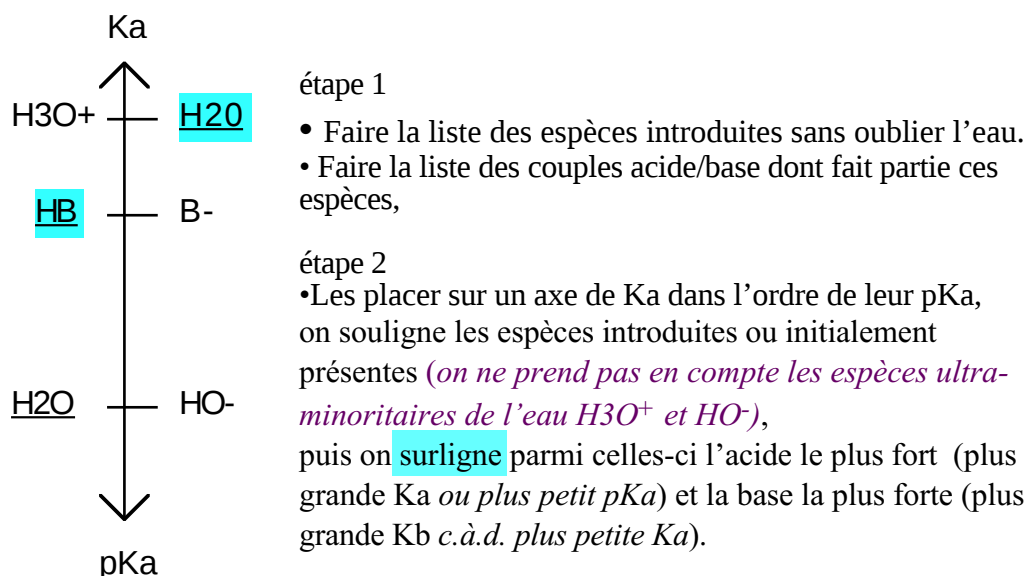
hypothèses (on repart de l'étape 4).

4 APPLICATIONS

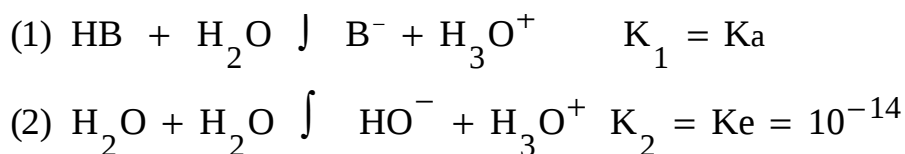
4.1. Calcul du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible HB

4.1.1 Soit un acide HB dissous dans l'eau tel que sa concentration molaire soit Ca

a) Inventaire des espèces et des couples acido-basiques



b) Écrire les réactions acide-base possibles (étape 3)
dans l'ordre des constantes de réaction décroissantes



c) Les Hypothèses de travail

Les hypothèses envisageables, donnant lieu à des simplifications, sont au nombre de 4 :

- L'autoprotolyse de l'eau est une réaction secondaire négligeable : la réaction de dissociation (1) est la RP, ou
- La réaction d'ionisation (1) de HB est une réaction secondaire négligeable : la réaction d'autoprotolyse (2) est la RP.

et en plus pour chacun de ces cas,

- L'acide HB est peu ionisé dans la solution ou
- La réaction d'ionisation de l'acide HB est quantitative ; l'acide HB est pratiquement totalement dissocié.

⇒ Chaque hypothèse retenue entraîne l'application des simplifications correspondantes.

1.1 Cas d'un acide faible peu ionisé

C'est le cas le plus fréquent : constante d'acidité K_a faible et solution pas trop diluée.

📌 **Hypothèses :** Faisons deux hypothèses,

a) (1) est la réaction prépondérante

ce qui sous entend que la réaction (2), autoprotolyse de l'eau, ne fournit qu'une quantité d'ions hydronium négligeable par rapport à (1) :

$$[H_3O^+]_1 \gg [H_3O^+]_2 \Rightarrow [H_3O^+] \approx [H_3O^+]_1 \text{ soit } [HO^-] \leq \frac{[B^-]}{10} \text{ car } [HO^-] = [H_3O^+]_2$$

$$\text{et } [H_3O^+]_1 = [B^-]$$

(b) L'acide HB est peu ionisé (la réaction est peu avancée vers la droite) ce qui sous entend :

$$[HB] \gg [B^-] \text{ soit } [B^-] \leq \frac{[HB]}{10}$$

📎 **Calcul :**

Appliquons la loi d'action de masse, constante d'acidité $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]}$, à la R.P. (1) :

Conséquences de nos hypothèses : (a) $\Rightarrow [H_3O^+] \approx [B^-]$

De plus comme $[HB] + [B^-] = C_a$ (b) $\Rightarrow [HB] \approx C_a$

L'expression de K_a se simplifie et devient :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_a$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \text{ ou } pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

📌 **Degré d'ionisation (ou taux de dissociation) $\alpha = \frac{[B^-]}{C_a}$**

Si hypothèse (a) vérifiée :

$$K_a = \frac{\alpha C_a \cdot \alpha C_a}{C_a \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_a^2}{C_a \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_a}{1 - \alpha} \text{ d'où } \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_a}{C_a}$$

La dissociation d'un acide dans l'eau est fonction de sa constante d'acidité et de sa concentration.

Pour un acide peu ionisé $\alpha \leq 0,1$ on néglige α devant 1 : $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$

📌 **Conditions de validité :**

Condition 1 : hypothèse "autoprotolyse de l'eau négligeable" valable si : $pH \leq 6,5$ (cf.§2.2).

Condition 2 : hypothèse "acide peu dissocié" valable si : $pH \leq pK_a - 1$ (cf.§2.4a)

Vérifiable grâce au diagramme de prédominance.

On peut aussi déterminer des conditions à priori :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \Rightarrow \frac{K_a}{C_a} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a^2} \Rightarrow \text{condition : } \frac{K_a}{C_a} \leq 10^{-2} \text{ ou } -\log C_a \leq pK_a - 2$$

1.2 Cas d'un acide faible très ionisé

(par ex. coefficient d'ionisation supérieur à 90%)

C'est le cas d'acide faible de force moyenne (K_a élevée) et/ou très dilué.

✌ **Hypothèses** : Faisons deux hypothèses :

- a) La réaction (1) est prépondérante.
- b) L'acide HB est fortement ionisé $[B^-] \gg [HB]$ ou $[HB] \approx 0$

📎 **Calcul** : Son comportement est assimilable à celui d'un acide fort : **$pH = -\log C_a$** ,
(Cf. § 4.2.1)

👉 **Conditions de validité**

Condition 1 : **$pH \leq 6,5$** ⇔ ou avec (b) vérifié à priori : $-\log C_a \leq 6,5$ ou $C_a \geq 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Condition 2 : $[B^-] \geq 10 \cdot [HB]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]} \Rightarrow \frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

et comme $\frac{K_a}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow pH \geq pK_a + 1$

ou à priori : $-\log C_a \geq pK_a + 1$ ou $C_a \leq \frac{K_a}{10}$

Remarque : Pour un acide faible, **ce taux est toujours inférieur à 1**. A très forte dilution, les ions produits par l'eau ne sont plus négligeables. Un acide faible peut tendre à se comporter comme un acide fort mais ce n'est pas un acide fort ($\alpha = 1$) !

4.1.4 Cas limites : Acide faible soit extrêmement peu ionisé soit extrêmement dilué

Il est évident que **le pH tend vers 7** lorsque la dilution de la solution acide augmente beaucoup ou que l'acide ne se dissocie pratiquement pas.

✌ **Hypothèses** : Faisons une seule hypothèse,

La réaction (2) est la R.P., l'eau impose le pH.
(La réaction (1) est donc une réaction secondaire)

📎 **Calcul** :

$$[H_3O^+]_2 \approx [H_3O^+] \Rightarrow [HO^-] \approx [H_3O^+] \text{ comme } [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] \approx 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} \approx 7$$

👉 **Conditions de validité**

$$K_a = \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{[HB]} \Rightarrow \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{C_a - [B^-]} \Rightarrow K_a \cdot (C_a - [B^-]) = [B^-] \cdot [H_3O^+]$$

$$K_a \cdot C_a - K_a \cdot [B^-] = [B^-] \cdot [H_3O^+] \Rightarrow K_a \cdot C_a = [B^-] \cdot [H_3O^+] + K_a \cdot [B^-]$$

$$K_a \cdot C_a = [B^-] \cdot ([H_3O^+] + K_a) \Rightarrow [B^-] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+] + K_a} \text{ en prenant si les hypothèses sont vérifiées}$$

$$[B^-] \leq 10^{-8} \text{ et } [H_3O^+] = 10^{-7}$$

$$\frac{K_a \cdot C_a}{10^{-7} + K_a} \leq 10^{-8} \Rightarrow K_a \cdot C_a \leq 10^{-15} + 10^{-8} \cdot K_a \Rightarrow K_a (C_a - 10^{-8}) \leq 10^{-15}$$

C'est - à dire :

- Si $C_a \leq 10^{-8}$ quelque soit K_a , = solution extrêmement diluée (comme pour acide fort), pas de sens pratique.
- Sinon pour un K_a très petit, c'est - à - dire pour un acide extrêmement faible ($K_a \leq \frac{10^{-15}}{C_a}$)

Variation de la concentration des différentes espèces en fonction du pH :

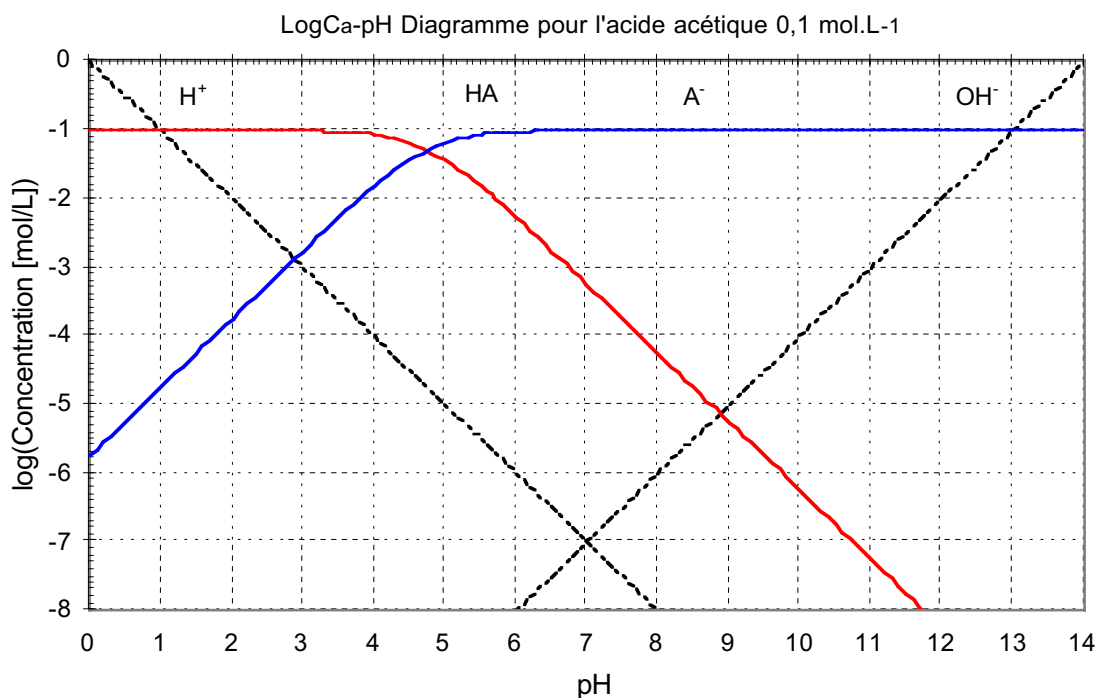
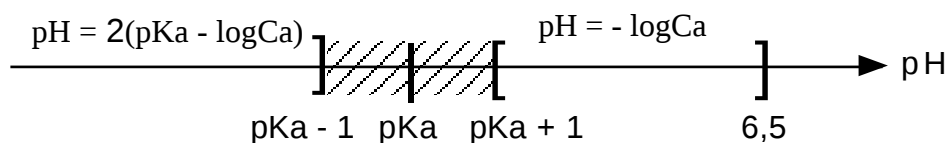


Fig.2

Dans la représentation logarithmique il est possible de lire la valeur des concentrations même lorsqu'elle est devenue très minoritaire (comparer avec la figure).

4.1.5 En résumé



On observe sur le graphe que le tracé de la courbe peut se décomposer en trois parties linéaires correspondant aux zones où les relations simplifiées s'appliquent :

- Pour $C_a \leq 10^{-2,75}$ la courbe des pH est confondue avec la droite (bleue) $\text{pH} = 2 (\text{pK}_a - \log C_a)$.
- Pour $10^{-5,75} \leq C_a \leq 10^{-6,5}$ la courbe est confondue avec la droite (verte) $\text{pH} = -\log C_a$
- Puis à partir de $C_a \leq 10^{-8}$ confondue avec la droite $\text{pH} = 7$.

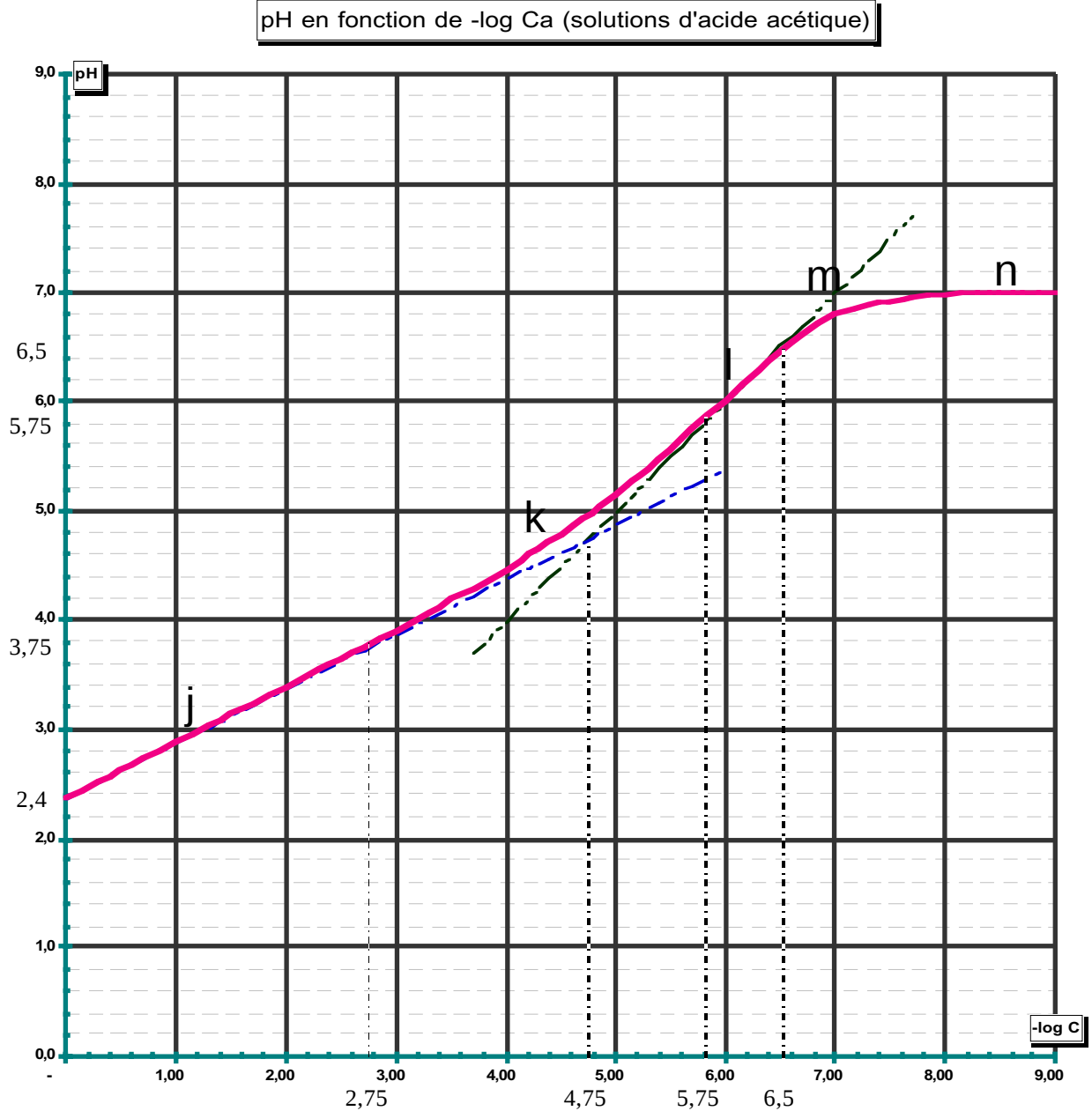


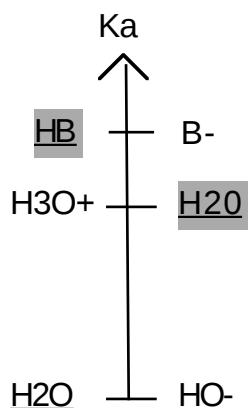
Fig.3

Pour les concentration correspondants aux parties courbes du graphe on peut obtenir une valeur approchée du pH en utilisant la relation qui donne la plus faible erreur : si $C_a < K_a$ on utilisera $\text{pH} = 2 (\text{pK}_a - \log C_a)$ (l'erreur maximale étant de - 0,21 unité pH), pour $C_a > K_a$ c'est $\text{pH} = -\log C_a$ qui sera utilisé (l'erreur maximale étant de - 0,21 unité pH). Idem pour $10^{-6,5} < C_a < 10^{-8}$ jusqu'à $C_a \geq 10^{-7}$ le pH approché sera obtenu par $\text{pH} = -\log C_a$ avec une erreur maxima de + 0,15 unité pH.

$Ca \leq Ka$	$pH = 2 (pKa - \log Ca)$	(avec une précision de 0,05 unité pH pour $Ca \leq Ka/10$)
$Ka \leq Ca \leq 10^{-7}$	$pH = -\log Ca$	(avec une précision de 0,05 unité pH pour $10 \cdot Ka \leq Ca \leq 10^{-6,5}$)
$Ca \leq 10^{-7}$	$pH = 7$	(avec une précision de 0,05 unité pH pour $Ca \leq 10^{-8}$)

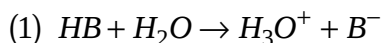
4.2 pH d'une solution de monoacide fort HB

4.2.1 L'acide introduit est HB.



On souligne les espèces introduites (on néglige les espèces ultra-minoritaires de l'eau H_3O^+ et HO^-) puis on surligne parmi celles-ci l'acide le plus fort (plus petit pKa) et la base la plus forte (plus grand pKa)

• La réaction d'ionisation dans l'eau (RP) est totale :

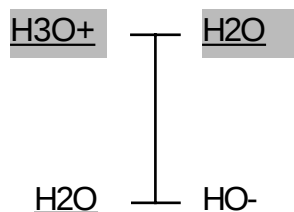


Tout se passe comme si on avait introduit directement des ions H_3O^+ à la concentration :

$$[H_3O^+]_i = [B^-] = C_a.$$

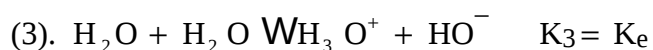
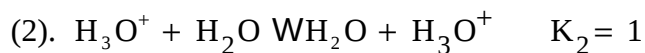
• On raisonne sur ce nouveau mélange H_3O^+ / H_2O , (B^- , base infiniment faible, ne présentant pas de propriétés basiques)

Inventaire des espèces et des couples acido-basiques



On souligne les espèces introduites (on néglige les espèces ultra-minoritaires de l'eau H_3O^+ et HO^-) puis on surligne parmi celles-ci l'acide le plus fort (plus petit pKa) et la base la plus forte (plus grand pKa)

Réactions acide-base possibles :



👉 **Hypothèse** : Faisons une seule hypothèse, (a) la réaction (2) est la RP ou ce qui revient au même $[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ (la solution est acide).

📎 **Calcul** : La réaction (2) ne modifie pas la composition du système,

(a) $\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = C_a$

et comme $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow \text{pH} = -\log C_a$

(le pH ne dépend que de la concentration en acide fort)

👉 **Conditions de validité** :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 \approx \frac{C_a}{10} \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] \approx \frac{C_a}{10} \quad \text{et} \quad C_a \gg 10 \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{et} \quad C_a \gg 10 \cdot \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$\text{et} \quad \log C_a \gg -13 - \log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{soit} \quad \text{pH} \gg 13 + \log C_a$

si vérifiée $\text{et} \quad 2\text{pH} \gg 13 \quad \text{et} \quad \text{pH} \gg 6,5 \quad \text{ou} \quad -\log C_a \gg 6,5 \quad \text{ou} \quad C_a \gg 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
 en tenant compte de la formule approchée du pH : $0,01 > C_a > 3,2 \cdot 10^{-7}$

2.2 Cas particulier : Acide fort très dilué

Le pH tend vers 7 avec l'augmentation de la dilution.

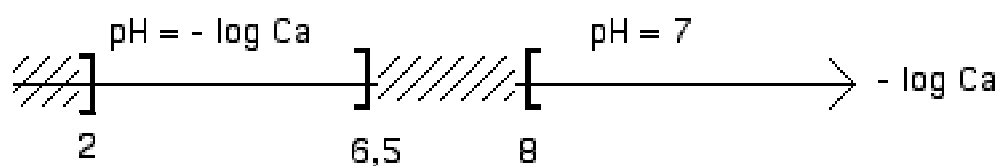
👉 **Hypothèse** : La réaction (3) est la réaction prépondérante : $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_3$

📎 **Calcul** : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} = 7$

👉 **Condition de validité** :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{B}] \leq [\text{HO}^-] / 10 \Leftrightarrow [\text{B}] \leq 0,1 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad \text{comme} \quad [\text{B}] = C_a \Leftrightarrow C_a \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$
 ou $-\log C_a \geq 8$

2.3 En résumé



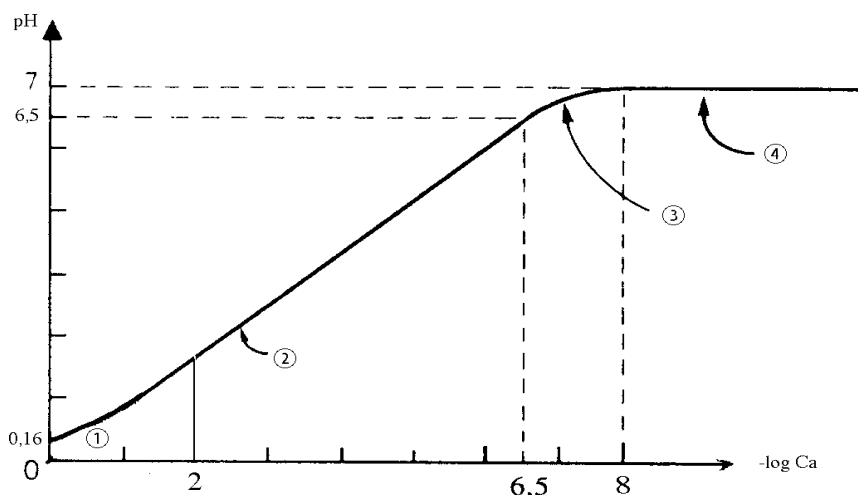


Figure 4

Variation du pH en fonction de $-\log Ca$ pour un acide fort

légende : *B* non linéaire, solution trop concentrée (force ionique trop élevée) la relation $pH = -\log[H_3O^+]$ n'est plus exacte.

C linéaire, $pH = -\log Ca$

D non linéaire, on ne peut négliger l'autoprotolyse de l'eau

E linéaire, $pH = 7$

$Ca \geq 10^{-7}$	$pH = -\log Ca$	(avec une précision de 0,05 unité pH pour $10^{-2} \geq Ca \geq 10^{-6,5}$)
$Ca \leq 10^{-7}$	$pH = 7$	(avec une précision de 0,05 unité pH pour $Ca \leq 10^{-8}$)

4.3 Polyacides ou acides polyprotiques

On est ramené au cas d'un mélange d'acides faibles avec les particularités suivantes :

- On a toujours $K_{a_i} > K_{a_{i+1}}$
- Les concentrations des acides sont liées

- (1) $H_3B + H_2O \rightleftharpoons H_2B^- + H_3O^+ \quad K_{a1}$
- (2) $H_2B^- + H_2O \rightleftharpoons HB^{2-} + H_3O^+ \quad K_{a2}$
- (3) $HB^{2-} + H_2O \rightleftharpoons B^{3-} + H_3O^+ \quad K_{a3}$
- (4) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \quad K_e$

Hypothèses :

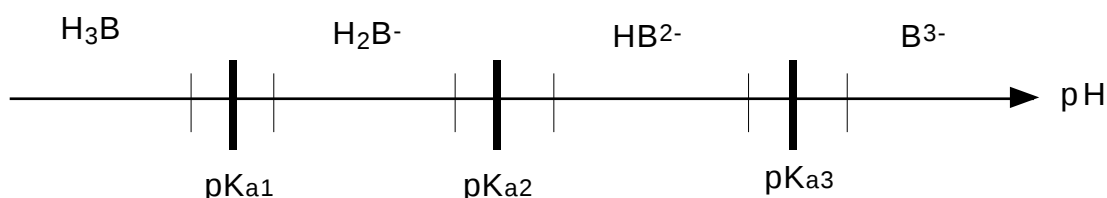
La deuxième acidité (et à fortiori les suivantes) est négligeable devant la première, la réaction 1 est la R.P., conséquence le polyacide se comporte comme un monoacide.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C_a)$$

Conditions de validité

Les mêmes que pour un acide faible : $pH < 6,5$ et $pH < pK_{a1} - 1$

la nouvelle hypothèse est aussi vérifiée si $[HB^{2-}] \ll [H_2B^-]$ c'est-à-dire $pH < pK_{a2} - 1$ car $pK_{a2} > pK_{a1}$. Vérifiable sur le diagramme de prédominance



⚡ Une exception l'acide sulfurique H_2SO_4 dont la première acidité est forte et la seconde acidité faible de force moyenne.

Exercices

Lorsque que les formules simplifiées sont valides, les résultats seront exprimés à 0,05 unités près ; si non une valeur approchée sera donnée en arrondissant à un seul chiffre après la virgule.

I - Calculer le pH d'une solution d'acide acétique de $\text{pK}_a = 4,8$ pour les concentrations suivantes :

a) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ b) $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c) $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) $1\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Solutions

a) Faisons les *hypothèses* "milieu acide" et "acide faible peu dissocié"

Calcul - Appliquons la relation simplifiée correspondante $\text{pH} = 2(\text{pK}_a - \log C_a) = 2(4,8 + 1) = 2,90$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK

$\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1 = 4,8 - 1 = 3,8$ OK

b) les mêmes *hypothèses* conduisent à

Calcul : $\text{pH} = 2(4,8 + 4) = 4,40$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK

$\text{pH} \leq 3,8$ FAUX !

Faisons les *hypothèses* "milieu acide" et "acide dissocié"

Calcul : $\text{pH} = -\log C_a = 4$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK mais $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1 = 4,8 + 1 = 5,8$ FAUX!

La solution n'est pas très diluée donc pas de formule simplifiée.

On peut donner seulement donner une *valeur approchée* comme $C_a > K_a$ on retient la premier résultat : $\text{pH} \approx 4,4$ (la valeur exacte est 4,50)

c) les mêmes *hypothèses* conduisent à

Calcul : $\text{pH} = 2(4,8 + 6) = 5,40$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK et $\text{pH} \leq 3,8$ FAUX !

Faisons les *hypothèses* "milieu acide" et "acide dissocié"

Calcul : $\text{pH} = -\log C_a = 6,00$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK et $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1 = 5,8$ OK

d) On peut être tenté par les *hypothèses* "milieu acide" et "acide dissocié"

Calcul : $\text{pH} = -\log C_a = 8$

Vérification : IMPOSSIBLE (solution acide $\text{pH} \leq 7$)

• La solution est très diluée $C_a \leq 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

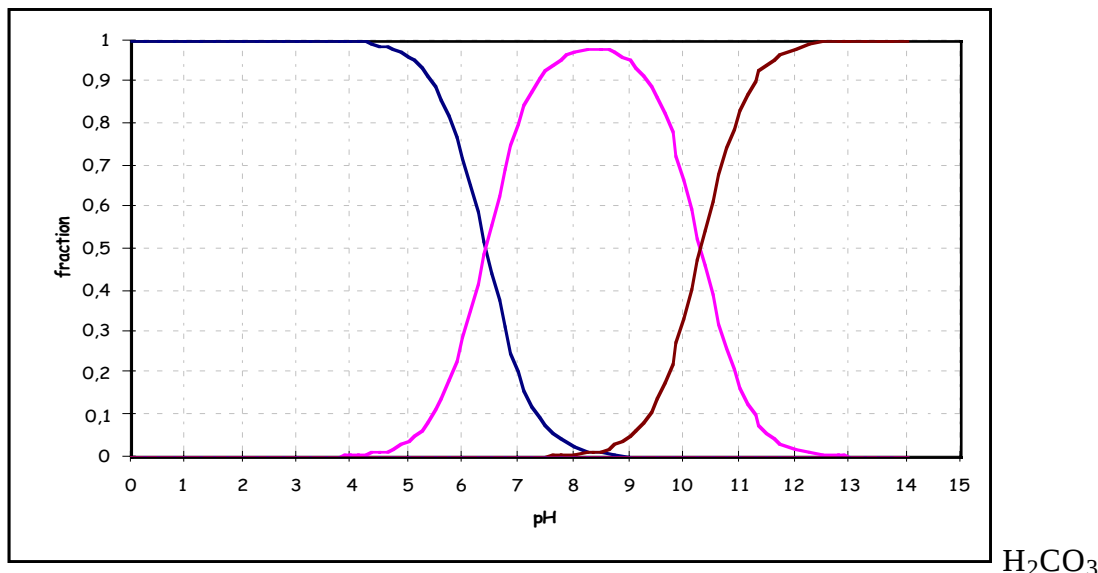
$\text{pH} = 7,00$

II - Calculer le pH d'une solution d'acide carbonique H_2CO_3 à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pK}_{a1} = 6,4$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$

Hypothèses : ce diacide se comporte comme un monoacide faible peu dissocié

Calcul : $\text{pH} = 2(\text{pK}_a - \log C_a) = 2(6,4 + 3) = 4,7$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ OK $\text{pH} \leq \text{pK}_{a1} - 1 = 6,4 - 1 = 5,4$ OK (bien entendu $\text{pH} \leq \text{pK}_{a2} - 1 = 9,3$)



Exercices à résoudre

Dans la pratique une concentration inférieure à 10^{-5} mol/L , et qui plus est inférieure à 10^{-6} , représente une quantité de matière infime de l'ordre de celle des impuretés.

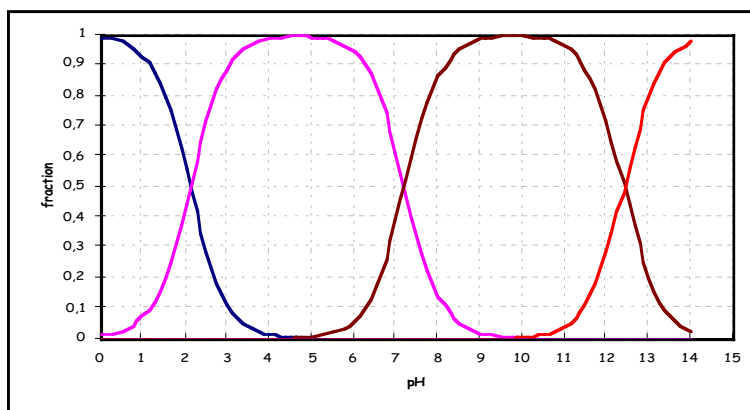
Une solution $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ d'acide acétique correspond à la dissolution de $m = C_a \cdot M_a$ soit 0,6 mg dans un litre d'eau (les balances usuelles présentent au mg près !). Une solution de ce même acide à $1 \cdot 10^{-6}$ ne représente que p.p.m.

Calculer le pH des solutions suivantes :

1. acide chlorhydrique HCl à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. acide formique HCOOH à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pK}_a = 3,8$)
3. acide nitrique HNO_3 à $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
4. acide nitrique HNO_3 à $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
5. ion ammonium NH_4^+ à $0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pK}_a = 9,2$)
6. acide phosphorique H_3PO_4 à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pK}_{a1} = 2,1$ $\text{pK}_{a2} = 7,2$ $\text{pK}_{a3} = 12,4$)

Résultats

1. $\text{pH} = 2,30$ 2. $\text{pH} = 2,25$ 3. $\text{pH} \approx 6,7$ 4. $\text{pH} \approx 7,0$ 5. $\text{pH} = 5,20$ 6. $\text{pH} = 3,20$



6. acide phosphorique