

P.C.E.M.1 – PHYSICOCHIMIE DES SOLUTIONS ACQUEUSES

Cours de Thierry BRIERE

ACIDE ET BASES

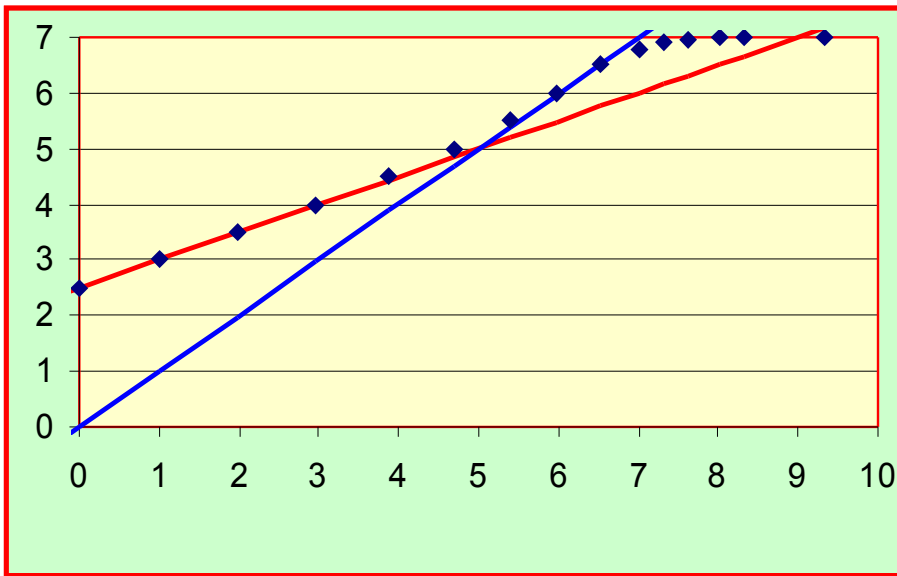
Calculs de pH



Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

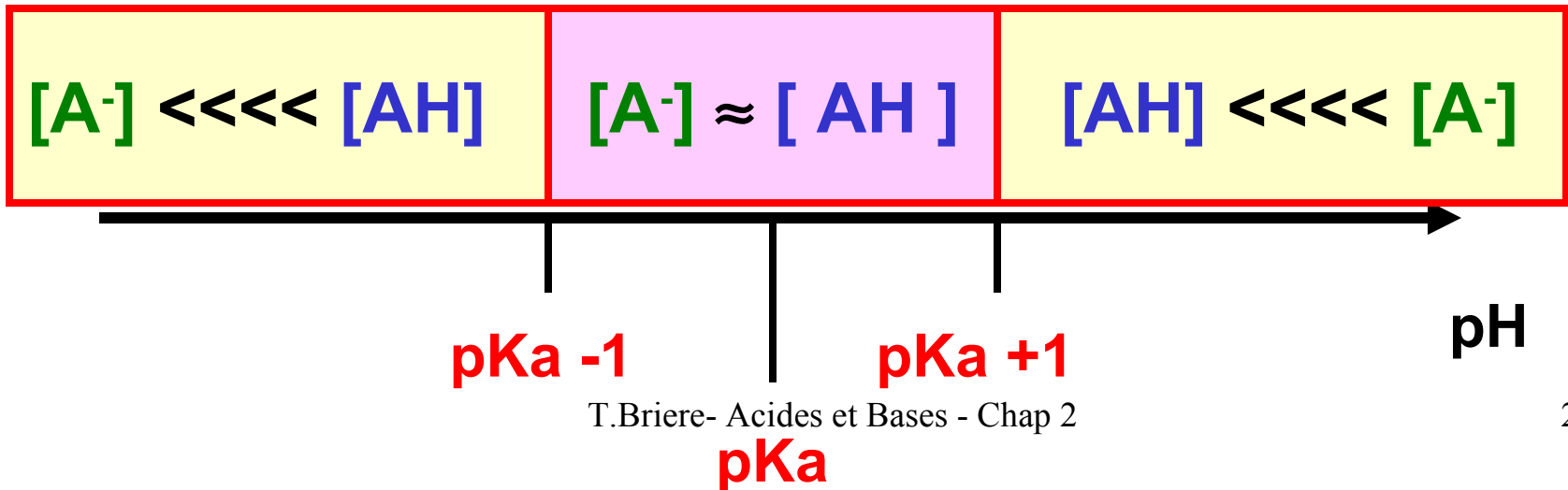
Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

Acides et Bases



Deuxième Partie : Aspects Quantitatifs

Calcul de pH des Solutions Aqueuses



Nous allons dans ce chapitre voir comment il est possible de calculer à priori le pH d'une solution aqueuse.

Le calcul exact du pH est toujours possible mais il est souvent beaucoup plus simple de procéder à certaines approximations qui vont simplifier le problème.

Il est en effet bien souvent inutile de faire des calculs complexes pour résoudre « exactement » le problème car la chimie est avant tout une science expérimentale.

Or la mesure du pH n'est possible au mieux qu'avec une précision de 0,01 unités de pH (et couramment de 0,1 unités)

N'en déplaise aux mathématiciens, un calcul approché sera suffisant dans la plupart des cas...

Dans ce chapitre nous étudierons les cas suivants :

Acide fort

Base forte

Acide faible

Base faible

Mélanges d'acides forts

Mélanges de bases fortes

Mélanges d'acides faibles

Mélanges de bases faibles

Mélanges d'acides forts et d'acides faibles

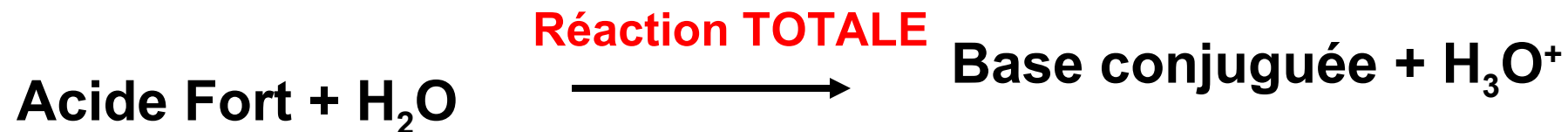
Mélanges de base forte et de base faible

Les mélanges comportant à la fois des acides et des bases autres que l'eau seront étudiés dans le chapitre suivant.

pH d'un Acide Fort

Quel sera le pH d'une solution d'un acide fort à la concentration $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$?

Rappelons qu'un acide fort est par définition totalement dissocié dans l'eau.



Imaginons que nous introduisons C_0 moles d'un acide fort à l'état pur dans 1 L d'eau et sans variation de volume et calculons le pH de la solution ainsi obtenue.



1) Résolution exacte du problème

Espèces (autres que H₂O) présentes dans la solution :



(HX totalement dissocié ne peut exister en solution aqueuse.)

Soit trois inconnues à déterminer

Relations entre inconnues

Electroneutralité de la solution $[\text{X}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Conservation de la matière (atome X) $C_0 = [\text{X}^-]$

Autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

$$\text{E.N : } C_0 + K_e / [H_3O^+] = [H_3O^+]$$

$$C_0 + (K_e / h) = h \quad \text{On pose } [H_3O^+] = h \text{ pour alléger l'écriture}$$

$$C_0 h + K_e = h^2$$

$$h^2 - C_0 h - K_e = 0 \quad \text{Equation du Second Degré à résoudre}$$

$$\Delta = C_0^2 + 4 K_e$$

$$h = (C_0 + \sqrt{ C_0^2 + 4 K_e }) / 2$$

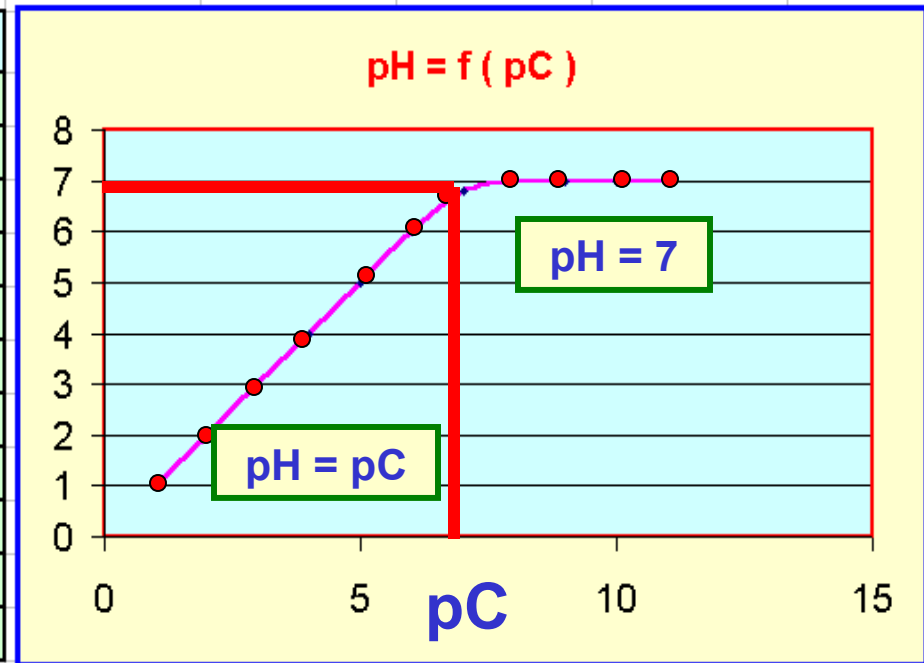
Seule cette racine est positive et possède un sens physique

$$\text{pH} = - \log \{ (C_0 + \sqrt{ C_0^2 + 4 K_e }) / 2 \}$$

La résolution de l'équation du second degré permet de calculer le pH en fonction de C_0 .

Le calcul et la représentation graphique de pH en fonction de $pC = -\log C_0$ est le suivant :

C_0	h	pC_0	pH
1,E-01	0,1	1	1
1,E-02	0,01	2	2
1,E-03	0,001	3	3
1,E-04	0,0001	4	4
1,E-05	1E-05	5	5,000
1,E-06	1,01E-06	6	5,996
1,E-07	1,62E-07	7	6,791
1,E-08	1,05E-07	8	6,978
1,E-09	1,01E-07	9	6,998
1,E-10	1E-07	10	7,000
1,E-11	1E-07	11	7,000



On constate facilement que :

$pH = pC$ tant que $pC < 7$ et $pH = 7$ pour $pC > 8$

On voit donc qu'il existe une relation simple $\text{pH} = \text{pC}$ valable pour $\text{pC} < 6$.

On peut retrouver facilement cette relation en faisant une approximation qui va simplifier le problème.

On étudie ici une solution d'acide fort, il paraît évident que le pH d'une telle solution sera obligatoirement acide.

Or en milieu acide on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Si la solution est suffisamment concentrée, elle sera fortement acide et en conséquence la concentration des ions hydroxyde sera très inférieure à celle des ions hydronium.



On pourra donc négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans l'équation d'électroneutralité.

Electroneutralité de la solution $[X^-] + \cancel{[OH^-]} = [H_3O^+]$

Soit $[H_3O^+] = [X^-] = C_0$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0 = pC$$

Cette relation simple cessera d'être valable pour des concentrations très faibles de l'acide, en effet on aura alors affaire quasiment à de l'eau pure et le pH tendra alors vers 7.

Dans la pratique, on pourra considérer :

$$pH = pC \text{ pour } pC < 6$$

$$pH = 7 \text{ pour } pC > 8$$

Si $6 < pC < 8$ on devra résoudre l'équation du second degré.

pH d'un acide faible

Quel sera le pH d'une solution d'un acide faible à la concentration C_0 mol.L⁻¹ ?



Résolution exacte

Espèces présentes : AH , A⁻, H₃O⁺, OH⁻ Soit 4 inconnues

Relations entre inconnues :

(1) $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

(2) E.N : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

(3) C.M : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_0$

(4) $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Systeme à résoudre

La résolution du système est possible et va conduire à une équation du troisième degré.

$$[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Expression de $[\text{AH}]$ à partir de (1) et (2)

$$(1) : [\text{AH}] = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a$$

$$(2) : [\text{AH}] = C_0 - [\text{A}^-]$$

Expression de $[\text{A}^-]$:

$$[\text{A}^-] = C_0 / \{ 1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_a) \}$$

Réécriture de l'électroneutralité

$$\{ C_0 / (1 + \{ ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_a) \} \} + \{ K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\{ C_0 / \{ 1 + (h / K_a) \} \} + \{ K_e / h \} = H \text{ (avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+])$$

multiplication par $\{ 1 + (H / K_a) \} / H$

$$C_0 + K_e \{ 1 + (h / K_a) \} / h = h \{ 1 + (H / K_a) \}$$

$$C_0 + K_e / h + K_e/K_a = h + h^2/K_a$$

$$C_0 K_a h + K_e K_a + K_e h = K_a h^2 + h^3 \text{ (multiplication par } K_a h \text{)}$$

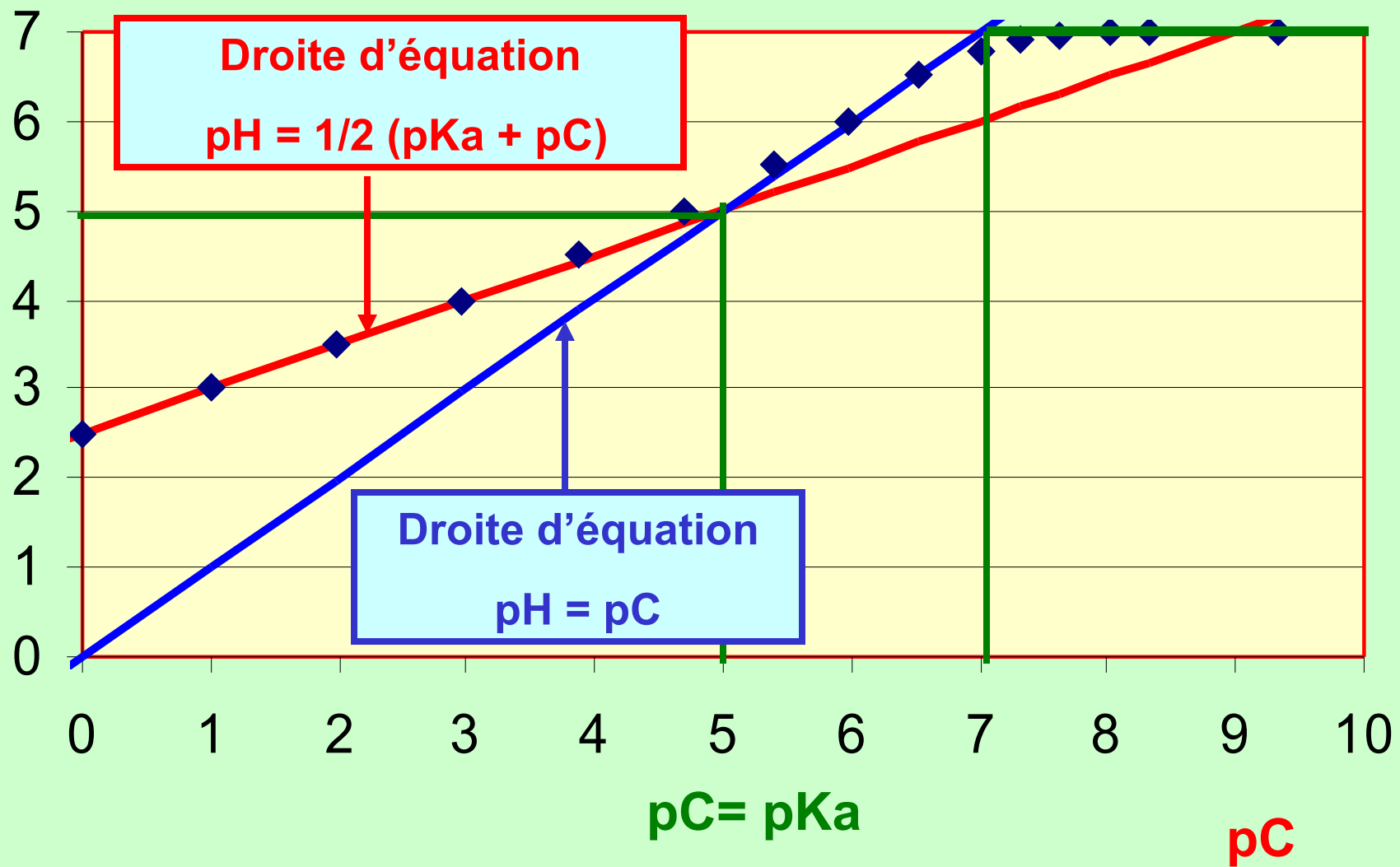
$$h^3 + K_a h^2 + \{-K_e - C_0 K_a\} h - K_e K_a = 0$$

Nous devons donc résoudre une équation du troisième degré

$$a h^3 + b h^2 + c h + d = 0$$

$$\text{avec } a = 1 ; b = K_a ; c = -K_e - C_0 K_a \text{ et } d = -K_e K_a$$

La résolution de cette équation est tout à fait possible sans approximations soit par la méthode de Cardan soit par une méthode itérative.



**Graphique $\text{pH} = f(\text{pC})$
(obtenu pour un acide de $\text{pKa}=5$)**

On voit très facilement sur la représentation graphique de $\text{pH} = f(\text{pC})$ (les points sont les valeurs vraies du pH obtenues par résolution exacte de l'équation du troisième degré)

1) que pour $\text{pC} < \text{pKa} - 1$ les points sont situés sur la droite d'équation $\text{pH} = 1/2 (\text{pKa} + \text{pC})$

2) que pour $\text{pC} > \text{pKa} + 1$ les points sont situés sur la droite d'équation $\text{pH} = \text{pC}$

3) que pour $\text{pC} > 7$ le pH est pratiquement égal à 7

On peut retrouver ces résultats par utilisation d'approximations qui vont simplifier le problème.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{AH}]$$

$$\text{E.N} : [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{C.M} : [\text{AH}] = C_0 - [\text{A}^-]$$

Voyons comment ces relations peuvent se simplifier.

Approximation 1 : Simplification de E.N

On est en milieu acide et on doit donc pouvoir négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{OH}^-] \llll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{E.N} : [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Soit : $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Simplification de l'équation de conservation de la matière

$$\text{C.M : } [\text{AH}] + [\text{A}^-] = \text{C}_0$$

On peut simplifier cette équation de deux manières différentes selon que l'espèce majoritaire sera l'acide AH ou sa base conjuguée A⁻.

Approximation 2

Si $[\text{AH}] \gg \gg \gg [\text{A}^-]$

$$[\text{AH}] + \cancel{[\text{A}^-]} = \text{C}_0$$

$$[\text{AH}] = \text{C}_0$$

Approximation 3

Si $[\text{AH}] \ll \ll \ll [\text{A}^-]$

$$\cancel{[\text{AH}]} + [\text{A}^-] = \text{C}_0$$

$$[\text{A}^-] = \text{C}_0$$

Nous allons maintenant discuter des domaines de validité de ces deux approximations.

Diagramme de prédominance des espèce AH et A⁻

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_a = [H_3O^+] \cdot \left\{ \frac{[A^-]}{[AH]} \right\}$$

$$\log K_a = \log[H_3O^+] + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[AH]} \right\}$$

$$\log [H_3O^+] = \log K_a - \log \left\{ \frac{[A^-]}{[AH]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[AH]} \right\}$$

Cette relation toujours valable va nous servir à établir les domaines de prédominance des deux espèces AH et A⁻ en fonction du pH de la solution.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\} = \text{pH} - \text{pK}_a$$

Si $\text{pH} < \text{pK}_a$

Si $\text{pH} = \text{pK}_a$

Si $\text{pH} > \text{pK}_a$

$$\log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\} < 0$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\} = 0$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\} > 0$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1$$

$$[\text{A}^-] < [\text{AH}]$$

$$[\text{A}^-] = [\text{AH}]$$

$$[\text{A}^-] > [\text{AH}]$$

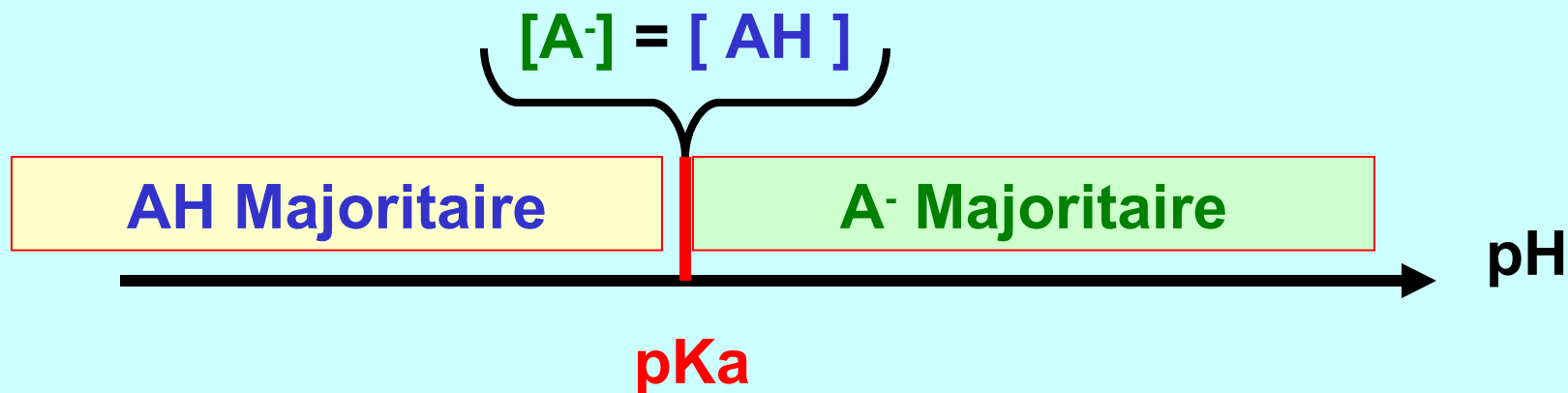
On peut donc définir des zones de prédominance pour les deux espèces AH et A⁻.

AH prédomine si le pH de la solution est inférieur au pKa du couple

A⁻ prédomine si le pH de la solution est supérieur au pKa du couple

Si le pH = pKa les deux espèces ont des concentrations identiques.

Diagramme de prédominance

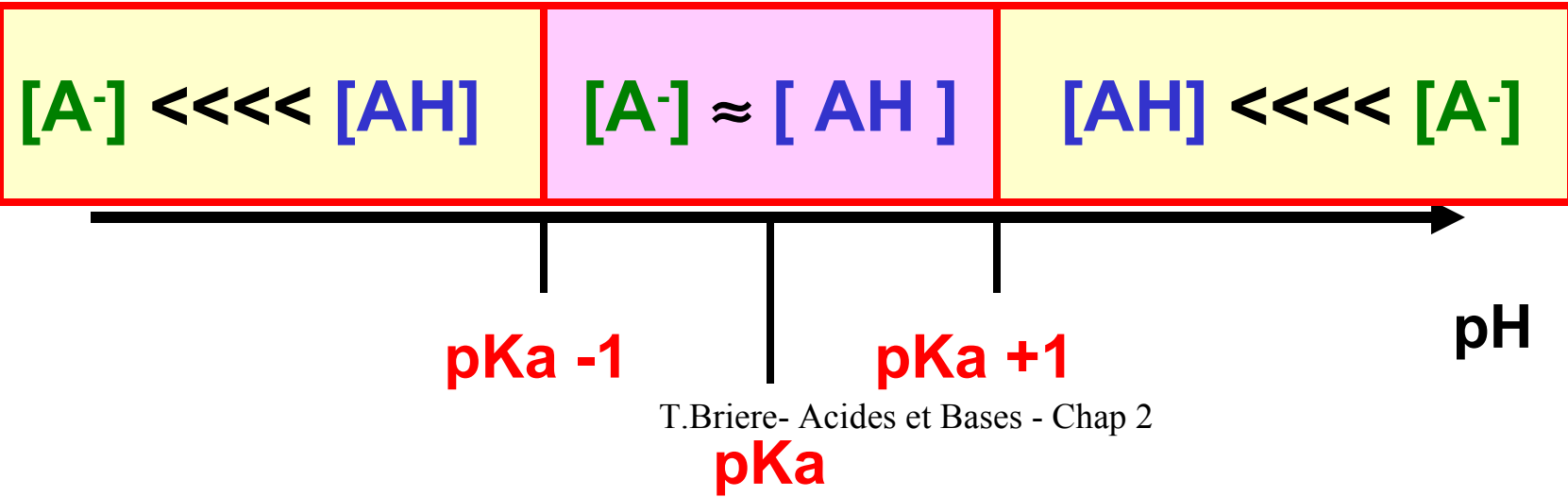
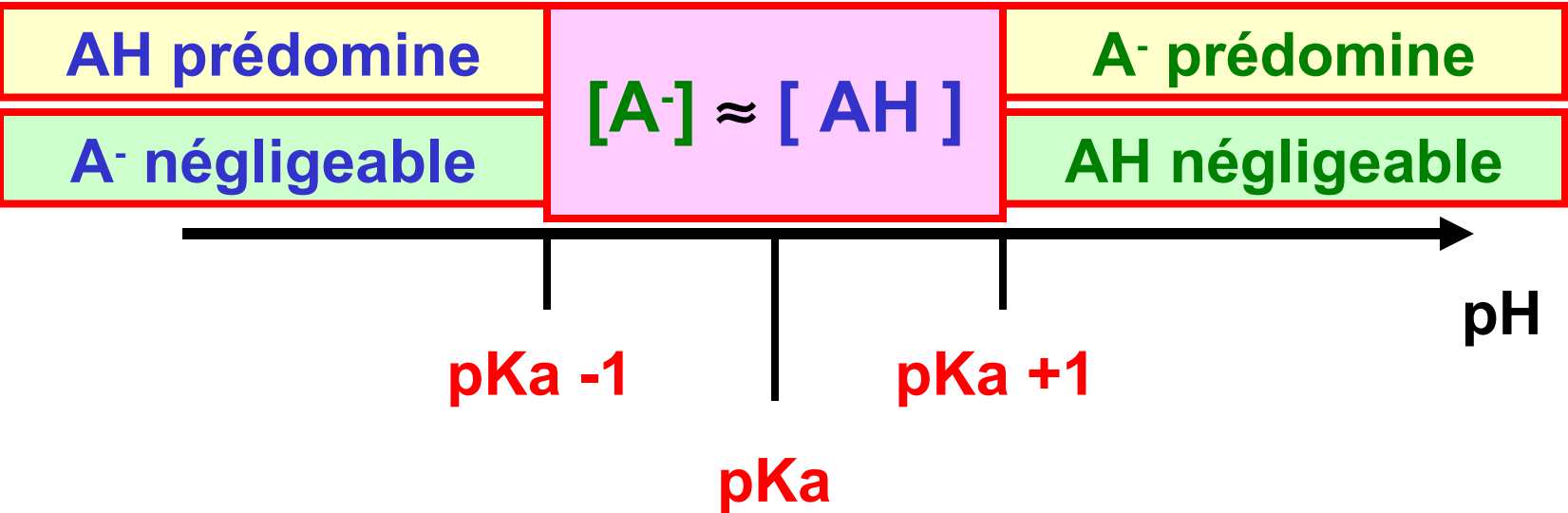


Si le pH de la solution est trop proche du pKa du couple, les deux espèces ont des concentrations très proches et on ne peut considérer que l'une est vraiment négligeable devant l'autre.

On peut se fixer arbitrairement un seuil pour lequel on considère une espèce est largement prédominante sur l'autre. On choisit généralement le rapport 10 entre les concentrations des deux espèces.

Ce rapport de 10 correspond à une unité de pH de part et d'autre de pKa.

Diagramme de prédominance



Aspect quantitatif

On peut facilement calculer les concentrations de chaque espèce en fonction du pH.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right\}$$

$$\text{pH} - \text{pKa} = \log \left\{ \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right\}$$

$$\left\{ \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right\} = 10^{(\text{pH} - \text{pKa})} = R$$

$$[\text{Base}] = R [\text{Acide}] \quad [\text{Base}] + [\text{Acide}] = C$$

$$R [\text{Acide}] + [\text{Acide}] = C$$

$$[\text{Acide}] = C / (R + 1)$$

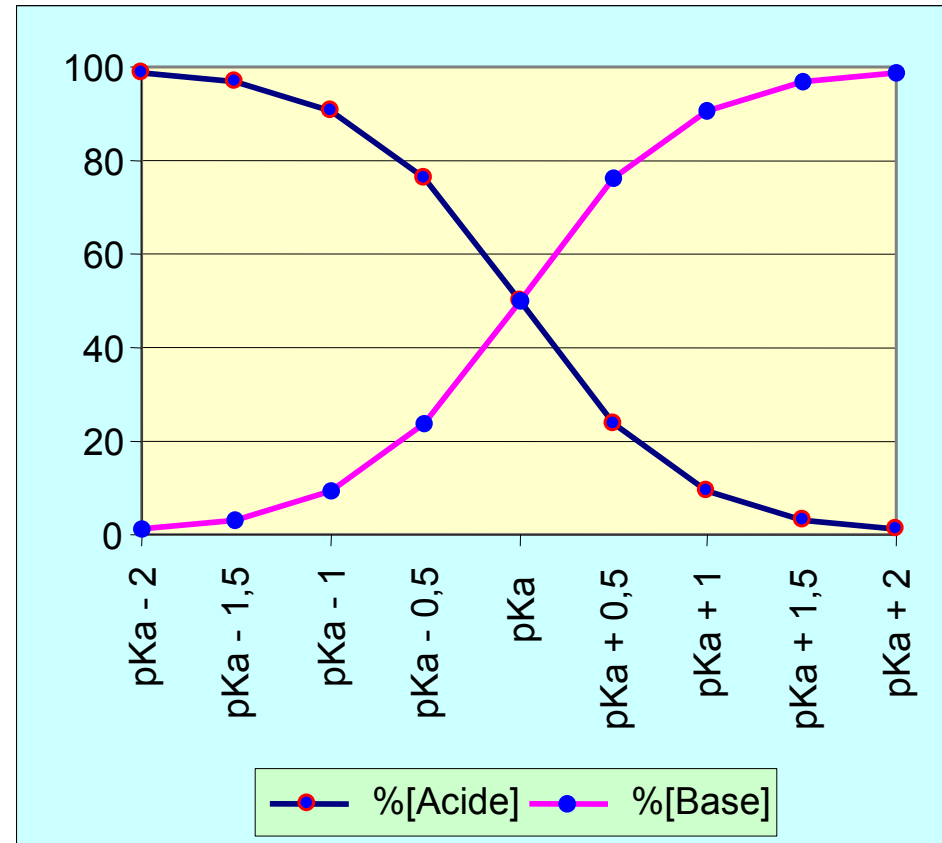
$$\text{Avec } R = 10^{(\text{pH} - \text{pKa})}$$

$$[\text{Base}] = R C / (R + 1)$$

On peut aussi exprimer les concentrations en pourcentages ce qui est plus parlant.

$$[\text{Acide}] = C / (R + 1) \quad \%[\text{Acide}] = 100 [\text{Acide}] / C \quad \% [\text{Acide}] = 100 / (R + 1)$$

pH	%[Acide]	%[Base]
pKa - 2	99	1
pKa - 1,5	97	3
pKa - 1	91	9
pKa - 0,5	76	24
pKa	50	50
pKa + 0,5	24	76
pKa + 1	9	91
pKa + 1,5	3	97
pKa + 2	1	99



Approximation 2 :

Dans le domaine de prédominance de l'acide, c'est à dire pour $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

$$[\text{A}^-] \llll [\text{AH}]$$

On pourra donc négliger $[\text{A}^-]$ devant $[\text{AH}]$

$$C_0 = [\text{AH}] + \cancel{[\text{A}^-]} \quad [\text{AH}] = C_0$$

Approximation 3 :

Dans le domaine de prédominance de la base, c'est à dire pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$

$$[\text{AH}] \llll [\text{A}^-]$$

On pourra donc négliger $[\text{AH}]$ devant $[\text{A}^-]$

$$C_0 = \cancel{[\text{AH}]} + [\text{A}^-] \quad [\text{A}^-] = C_0$$

Approximation 1



Approximation 2 :



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_0$$

$$2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a - \log C_0$$

$$-2 \text{ pH} = \log K_a - \log C_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \{ \text{p}K_a + \text{p}C \}$$

Expression valable si les approximations 1 et 2 sont simultanément vérifiées.

Il est évident que cette formule simplifiée ne "marchera" qu'en milieu relativement acide c'est à dire pour des concentrations C_0 élevées et donc pC faibles.

Dans la pratique tout dépend du degré de précision attendu et on peut vérifier que la formule est correcte pour :

pC < pKa - 0,5 à 0,1 unité de pH près.

pC < pKa - 1 à 0,05 unité de pH près.

pC < pKa - 1,5 à 0,01 unité de pH près.

Approximation 1 $[\text{OH}^-] \llll [\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximation 3 : $[\text{AH}] \llll [\text{A}^-]$ $[\text{A}^-] = C_0$

Soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$

$$\text{pH} = -\log C_0$$

Expression valable uniquement si les approximations 1 et 3 sont simultanément vérifiées.

Le domaine de validité de cette formule simplifiée est limité aux solutions très diluées de pH peu acide.

Comme précédemment, tout dépend du degré de précision voulu.
La formule simplifiée est valable pour :

$\text{pK}_a + 0,5 < \text{pC} < 6,5$ à 0,05 unités de pH près

$\text{pK}_a + 1,5 < \text{pC} < 6$ à 0,01 unités de pH près.

Zone de non prédominance d'une espèce sur l'autre

Pour des solutions dont le pH est proche du pKa du couple étudié, on ne peut négliger aucune des deux espèces.

Nous allons maintenant établir une expression valable dans ce domaine : $pK_a - 1 < pC < pK_a + 1$

Cette expression plus complexe sera d'ailleurs valable tant que la solution ne sera pas trop diluée $pC < 7$.

Nous supposerons que pour de telles solutions le pH est suffisamment acide pour que l'approximation 1

$[OH^-] \llll [H_3O^+]$ reste valable.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\{ C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] \}} :$$

Expression simplifiée valable si $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

Cette expression conduit à une équation du second degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Soit les deux solutions

$$K_a C_0 - K_a h = h^2$$

$$h_1 = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{0,5}}{2}$$

$$h^2 + K_a h - K_a C_0 = 0$$

$$h_2 = \frac{-K_a - (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{0,5}}{2}$$

$$\Delta = K_a^2 + 4 K_a C$$

Il est évident que h_1 est toujours positive alors que h_2 est toujours négative

Une concentration étant forcément positive, seule la solution h_1 est physiquement correcte.

$$h_1 = \{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{0,5} \} / 2$$

$$\text{pH} = -\log [\{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{0,5} \} / 2]$$

Cette formule est plus complexe que les deux formules précédentes mais son domaine de validité est bien plus grand puisqu'il suffit que $pC < 6,5$ pour la formule soit valable.

Pour les solutions très diluées $pC > 7$ on aura $\text{pH} = 7$

on devra résoudre l'équation du troisième degré pour des solutions $6,5 < pC < 7$

Mélange de deux acides forts

On mélange deux acides forts HX et HY. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Acide 1 (HX) : V_1 ml à la concentration C_1^0 mol.L⁻¹

Acide 2 (HY) : V_2 ml à la concentration C_2^0 mol.L⁻¹

Les deux acides forts sont totalement dissociés.

Espèces présentes : X^- , Y^- , H_3O^+ , OH^-

$$E.N : [X^-] + [Y^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$C.M 1 : C_1 = [X^-] = C_1^0 V_1^0 / (V_1^0 + V_2^0)$$

$$C.M 2 : C_2 = [Y^-] = C_2^0 V_2^0 / (V_1^0 + V_2^0)$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$\text{E.N : } [X^-] + [Y^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{E.N : } C_1 + C_2 + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$C_1 + C_2 + (K_e / h) = h$$

$$\text{On pose } C_1 + C_2 = C$$

$$C_1 + C_2 = h - (K_e / h)$$

$$C = h - (K_e / h)$$

$$C h = h^2 - K_e$$

$$h^2 - C h - K_e = 0$$

On retrouve exactement la même équation que celle obtenue lors de l'étude de l'acide fort.

Il est donc inutile de refaire l'étude, tous les résultats obtenus pour l'acide fort seront valables pour un mélange de deux ou plusieurs acides fort.

Un mélange d'acides forts se comporte donc exactement comme un acide fort unique.

La concentration C totale étant simplement égale à la somme des concentrations individuelles de chaque acide

$$C = \sum C_i = \sum C_i^0 \quad V_i^0 / \sum V_i^0$$

Dans la pratique, on pourra considérer :

pH = pC pour pC < 6

pH = 7 pour pC > 8

Si 6 < pC < 8 on devra résoudre l'équation du second degré.

Mélange de deux acides faibles

On mélange deux acides faibles HX et HY. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Acide 1 (HX) : V_1^0 ml à la concentration C_1^0 mol.L⁻¹

Acide 2 (HY) : V_2^0 ml à la concentration C_2^0 mol.L⁻¹

Les deux acides faibles sont, à priori, partiellement dissociés.

Especies présentes : HX , HY , X⁻ , Y⁻ , H₃O⁺ , OH⁻

$$\text{E.N} : [\text{X}^-] + [\text{Y}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{C.M 1} : C_1 = [\text{HX}] + [\text{X}^-] = C_1^0 V_1^0 / (V_1^0 + V_2^0)$$

$$\text{C.M 2} : C_2 = [\text{HY}] + [\text{Y}^-] = C_2^0 V_2^0 / (V_1^0 + V_2^0)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_1 = [\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HX}]$$

$$K_2 = [\text{Y}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HY}]$$

La résolution du système est possible et va conduire à une équation du troisième degré.

$$[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Expressions de $[\text{HX}]$

$$[\text{HX}] = [\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_1$$

$$[\text{HX}] = C_1 - [\text{X}^-]$$

Expression de $[\text{X}^-]$:

$$[\text{X}^-] = C_1 / \{ 1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_1) \}$$

Pour simplifier l'écriture on pose :

$$1 / \{ 1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_1) \} = M_1$$

$$[\text{X}^-] = C_1 M_1$$

Expressions de $[\text{HY}]$

$$[\text{HY}] = [\text{Y}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_2$$

$$[\text{HY}] = C_2 - [\text{Y}^-]$$

Expression de $[\text{Y}^-]$:

$$[\text{Y}^-] = C_2 / \{ 1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_2) \}$$

$$[\text{Y}^-] = C_2 M_2$$

Réécriture de l'électroneutralité

$$\text{E.N : } [X^-] + [Y^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{E.N : } C_1M_1 + C_2M_2 + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$C_1M_1 + C_2M_2 + (K_e / h) = h$$

$$(C_1M_1 + C_2M_2)h + K_e = h^2$$

$$(C_1 / \{1 + (h / K_1)\} + C_2 / \{1 + (h / K_1)\})h + K_e - h^2 = 0$$

On pourrait chercher à développer cette expression afin de résoudre l'équation en h correspondante.

Il est beaucoup plus simple de procéder à une résolution par itérations.

D'autre part, comme précédemment, il sera possible de faire des approximations simplificatrices dans la plupart des cas courants.

Recherche d'approximations raisonnables

On peut calculer le pH qu'aurait chaque acide s'il était seul en solution en utilisant les résultats établis précédemment.

$$\text{pH} = 1/2 \{ \text{pKa} + \text{pC} \}$$

$\text{pC} < \text{pKa} - 1,5$ à 0,01 unité de pH près.

$$\text{pH} = -\log C$$

$\text{pKa} + 1,5 < \text{pC} < 6$ à 0,01 unités de pH près.

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{ \{ -K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_0)^{0,5} \} }{ 2 } \right]$$

$\text{pKa} - 1,5 < \text{pC} < \text{pKa} + 1,5$ à 0,01 unités de pH près.

(En fait toujours valable tant que $\text{pC} < 6,5$)

Une hypothèse simple consiste à considérer que c'est l'acide « le plus fort », qui va fixer le pH du mélange.

Normalement, l'acide le plus fort est celui dont le pKa est le plus faible.

Mais l'expression « acide le plus fort » désigne ici l'acide qui libère le plus d'ion H_3O^+ dans le mélange.

Or, nous avons vu que la dilution intervenait elle aussi dans la dissociation des acides.

Il faudra donc comparer les deux pH obtenus en supposant les acides « séparés » et de prendre le pH le plus petit comme valeur approchée du pH du mélange.

On procédera alors la résolution exacte par itération en prenant cette valeur de pH comme hypothèse de départ.

Pour illustrer cette méthode nous allons prendre des exemples concrets.

Exemple 1

On mélange $V_1^0 = 100$ ml de solution $C_1^0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ d'un acide faible HX de $pK_1 = 5$ et $V_2^0 = 200$ ml de solution $C_2^0 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹ d'un acide faible HY de $pK_2 = 7$. Quel est le pH du mélange ?

Calcul du pH₁ si l'acide HX était seul :

$$C_1 = C_1^0 V_1^0 / (V_1^0 + V_2^0) = 100 * 10^{-3} / 300 = 0,333 * 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } pC_1 = 3,48 \quad pK_1 - 1 = 5 - 1 = 4 \quad pC_1 < pK_1 - 1$$

$$pH_1 = 0,5 * (5 + 3,48) = 4,24$$

Calcul du pH₂ si l'acide HY était seul :

$$C_2 = C_2^0 V_2^0 / (V_1^0 + V_2^0) = 200 * 10^{-4} / 300 = 6,667 * 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } pC_2 = 4,18 \quad pK_2 - 1 = 7 - 1 = 6 \quad pC_2 < pK_2 - 1$$

$$pH_2 = 0,5 * (7 + 4,18) = 5,59$$

On supposera donc que l'acide « le plus fort » HX fixe le pH de la solution et donc que $\text{pH} = 4,24$.

La résolution exacte par itération pourra alors être facilement faite sur cette base de départ.

On trouve alors le pH vrai de la solution.

Ici on trouve $\text{pH} = 4,276$

L'erreur commise en prenant $\text{pH} = 4,24$ est inférieure à 1%

Exemple 2

Quel est le pH du mélange suivant ?

Acide 1 (HX) : $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{p}K_1 = 2$

Acide 2 (HY) : $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{p}K_2 = 5$

Calcul du pH_1 si l'acide HX était seul :

$$C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } \text{p}C_1 = 4 \quad \text{p}K_1 - 1 = 2 - 1 = 1 \quad \text{p}C_1 > \text{p}K_1 + 1$$
$$\text{p}K_1 + 1 = 2 + 1 = 3$$

$$\text{pH}_1 = \text{p}C_1 = 4$$

Calcul du pH_2 si l'acide HY était seul :

$$C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } pC_2 = 1,301 \quad pK_1 - 1 = 5 - 1 = 4 \quad pC_2 < pK_2 - 1$$

$$pH_2 = 0,5 * (5 + 1,301) = 3,15$$

On supposera donc que l'acide « le plus fort » HY fixe le pH de la solution et donc que $pH = 3,15$.

La résolution exacte par itération pourra alors être facilement faite sur cette base de départ.

On trouve alors le pH vrai de la solution.

Ici on trouve $pH = 3,125$

L'erreur commise en prenant $pH = 3,15$ est inférieure à 1%

Amélioration des approximations utilisées :

Approximation 2

L'approximation consistant à prendre le pH le plus faible pour pH du mélange peut être améliorée en tenant compte du fait que les deux acides contribuent à fournir les ions H_3O^+ . On pourra donc comme l'a montré la discussion précédente calculer la concentration totale des ions H_3O^+ .

On prendra donc :

$$h_{\text{total}} = h_1 + h_2 = 10^{-\text{pH}1} + 10^{-\text{pH}2}$$

$$\text{Soit : } \text{pH}_{\text{approx}} = -\log(10^{-\text{pH}1} + 10^{-\text{pH}2})$$

Approximation intéressante pour des acides assez forts ou pour des dilutions importantes.

Approximation 3 :

Cette approximation courante consiste à considérer que le pH est suffisamment acide pour que les concentrations des formes basiques soient toutes négligeables.

[OH⁻] négligeable devant [H₃O⁺]

[X⁻] négligeable devant [HX]

[Y⁻] négligeable devant [HY]

~~E.N : [X⁻] + [Y⁻] + [OH⁻] = [H₃O⁺]~~

~~C.M 1 : C₁ = [HX] + [X⁻]~~

~~C.M 2 : C₂ = [HY] + [Y⁻]~~

$$K_1 = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX]} \quad [X^-] = \frac{K_1 [HX]}{[H_3O^+]} \quad [X^-] = \frac{K_1 C_1}{[H_3O^+]}$$

$$K_2 = \frac{[Y^-][H_3O^+]}{[HY]} \quad [Y^-] = \frac{K_2 [HY]}{[H_3O^+]} \quad [Y^-] = \frac{K_2 C_2}{[H_3O^+]}$$

$$\text{E.N} : [\text{X}^-] + [\text{Y}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_1 C_1$$

$$[\text{Y}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_2 C_2$$

$$\text{E.N} : \{ K_1 C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+] \} + \{ K_2 C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+] \} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_1 C_1 + K_2 C_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{pH} = - 1/2 \log (K_1 C_1 + K_2 C_2)$$

Approximation seulement valable pour des acide pas trop faibles et pour des dilutions peu importantes.

Généralisation à n acides (forts ou faibles)

Pour un mélange de n acides on écrira

$$h^2 - \{ \sum C_i M_i \} h - K_e - = Q = 0$$

Avec :

$M_i = 1$ pour un acide fort

$M_i = 1 / \{ 1 + (h / K_a) \}$ pour un acide faible

On pourra résoudre le problème par itérations.

On pourra approximer le pH en ne considérant que l'acide (ou les acides) le (les) « plus fort(s) » dans le mélange étudié.

pH d'un diacide

Soit par exemple un diacide $H_2 X$.

Quel sera le pH d'une solution obtenue par dissolution de C mole de ce diacide dans un litre d'eau pure ?

Espèces présentes : H_2X , HX^- , X^{2-} , H_3O^+ , OH^-

Systeme de 5 équations à 5 inconnues

$$E.N : [HX^-] + 2 [X^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$C.M : C = [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}]$$

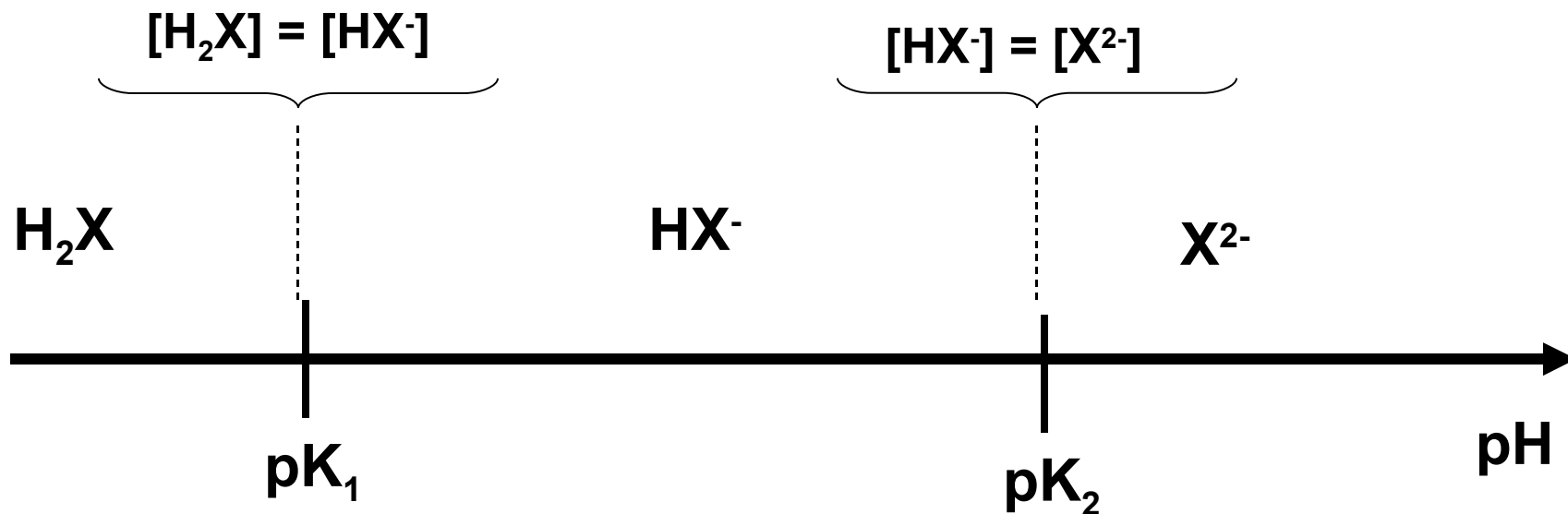
$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$K_1 = [HX^-] [H_3O^+] / [H_2X]$$

$$K_2 = [X^{2-}] [H_3O^+] / [HX^-]$$

Résolution par approximations

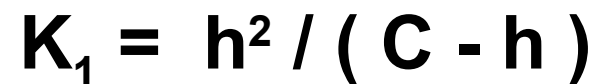
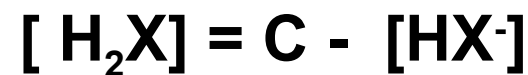
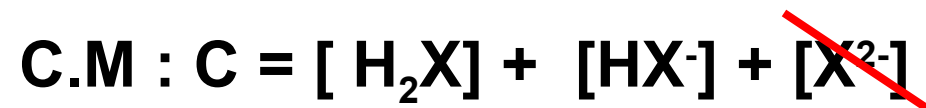
Diagramme de prédominance des espèces



Si on dissous le diacide dans l'eau, on peut supposer que le pH est suffisamment acide pour que l'on puisse négliger :

$[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

$[X^{2-}]$ devant $[H_2X]$



On doit donc résoudre une équation du second degré.

Si, de plus, on néglige $[\text{HX}^-]$ devant $[\text{H}_2\text{X}]$

On se ramène à l'équation plus simple

$$K_1 = h^2 / C \quad \text{Soit } \text{pH} = 0,5 (\text{p}K_1 + \text{p}C)$$

Cela revient à considérer HX_2 comme un monoacide et donc à négliger la deuxième acidité plus faible.

pH d'un triacide

Soit par exemple un triacide $H_3 X$.

Quel sera le pH d'une solution obtenue par dissolution de C mole de ce triacide dans un litre d'eau pure ?

Espèces présentes : H_3X , H_2X^- , HX^{2-} , X^{3-} , H_3O^+ , OH^-

Système de 6 équations à 6 inconnues

$$E.N : [H_2X^-] + 2 [HX^{2-}] + 3 [X^{3-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$C.M : C = [H_3X] + [H_2X^-] + [HX^{2-}] + [X^{3-}]$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

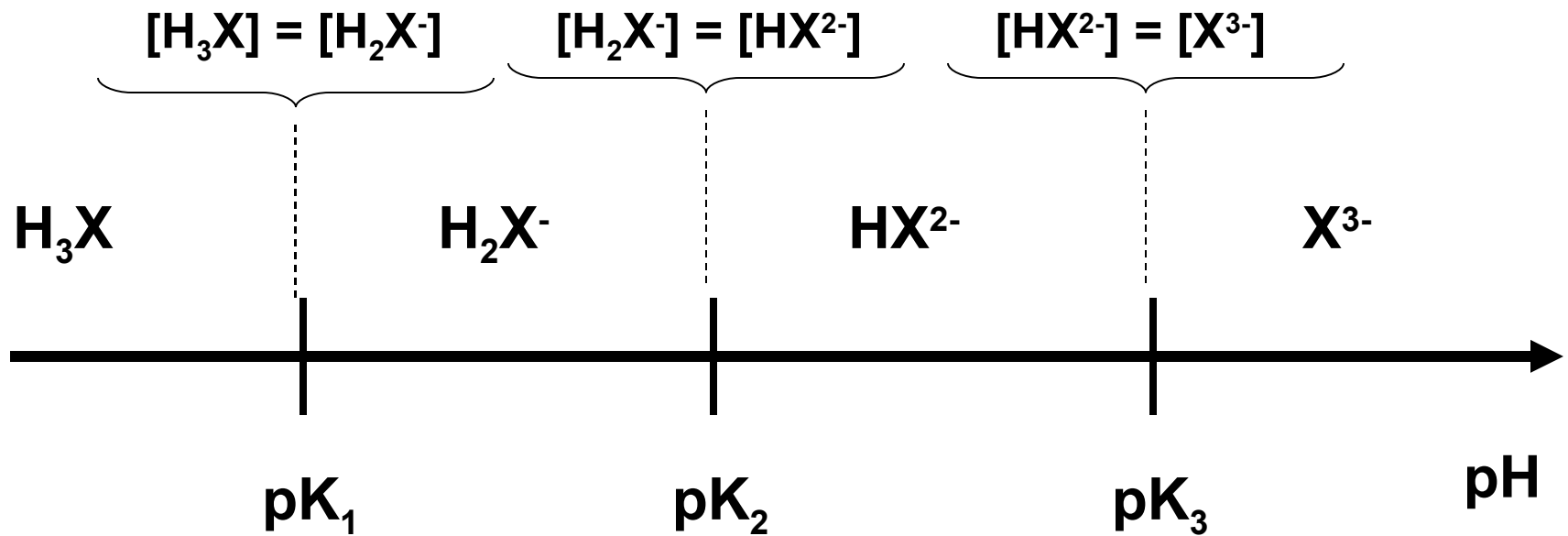
$$K_1 = [H_2X^-] [H_3O^+] / [H_3X]$$

$$K_2 = [HX^{2-}] [H_3O^+] / [H_2X^-]$$

$$K_3 = [X^{3-}] [H_3O^+] / [HX^{2-}]$$

Résolution par approximations

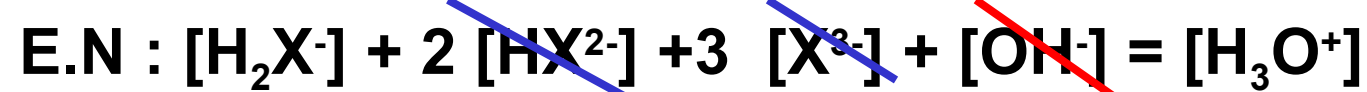
Diagramme de prédominance des espèces



Si on met le triacide en solution on peut penser à priori que le pH est suffisamment acide pour que l'on puisse négliger :

$[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

$[X^{3-}]$ et $[HX^{2-}]$ devant $[H_2X^-]$ et à fortiori devant $[H_3X]$



$$[\text{H}_2\text{X}^-] = h$$

$$[\text{H}_3\text{X}] = \text{C} - [\text{H}_2\text{X}^-] = \text{C} - h$$

$$K_1 = [\text{H}_2\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{X}]$$

$$K_1 = h^2 / \{ \text{C} - h \}$$

On aura donc une équation du second degré à résoudre

Cela revient à considérer HX_3 comme un diacide et donc à négliger la troisième acidité.

Si, de plus, on considère que $[\text{H}_2\text{X}]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{X}]$ on se ramène à une équation plus simple encore

$$K_1 = h^2 / \text{C} \quad \text{Soit } \text{pH} = 0,5 (\text{p}K_1 + \text{pC})$$

Cela revient à considérer le triacide comme un monoacide et donc à négliger les deux acidités les plus faibles.

Cas des solutions de bases

Nous n'allons pas ici refaire toutes les démonstrations, nous invitons en revanche le lecteur à le faire.

Les traitements seront très semblables et les « formules » obtenues seront très similaires.

Il suffira en fait de remplacer pH par pOH et K_a par K_b pour obtenir les résultats correspondant aux solutions basiques.

Acide Fort : $\text{pH} = -\log C$

Base forte : $\text{pOH} = -\log C$

Soit $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C$

Base Forte : $\text{pH} = 14 + \log C$

Acide faible : $\text{pH} = 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \log C$

Base faible : $\text{pOH} = 1/2 \text{ pKb} - 1/2 \log C$

Soit $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1/2 \text{ pKb} + 1/2 \log C$

Soit $\text{pH} = 14 - 1/2 (14 - \text{pKa}) + 1/2 \log C$

Soit $\text{pH} = 7 + 1/2 \text{ pKa} + 1/2 \log C$

Base faible : $\text{pH} = 7 + 1/2 \text{ pKa} + 1/2 \log C$

Mélange d'acides forts :

Se comporte comme un seul acide fort

Mélange de bases fortes :

Se comporte comme une seule base forte

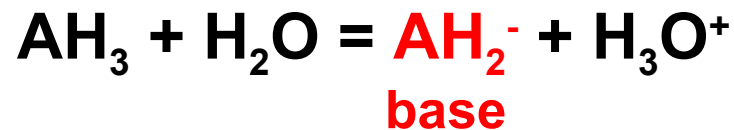
Mélange d'acides : L'acide le plus fort impose le pH

Mélange de bases : La base la plus forte impose le pH

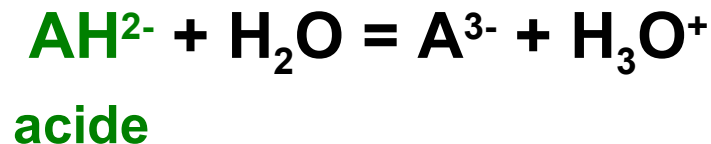
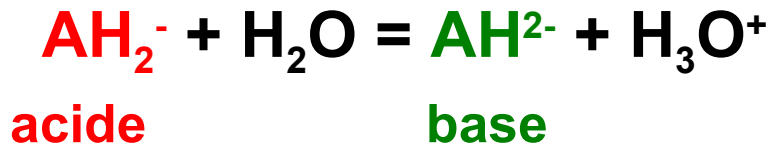
Solutions d'ampholytes

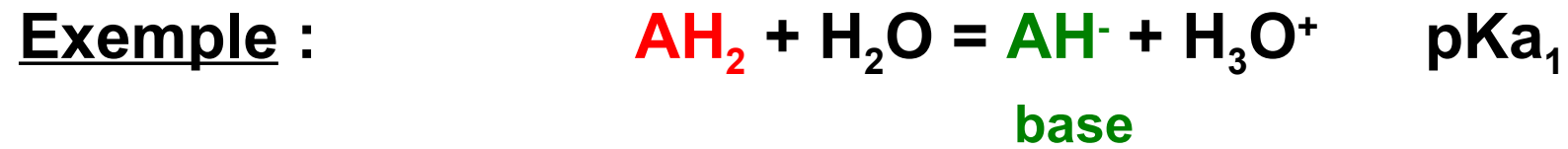
Un ampholyte est une espèce qui, comme l'eau, intervient comme acide dans un couple et comme base dans un autre.

Exemples :



AH_2^- et AH^{2-} sont tous deux des espèces ampholytes





Ampholyte AH^-

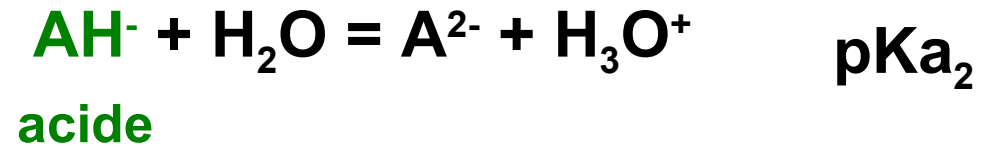
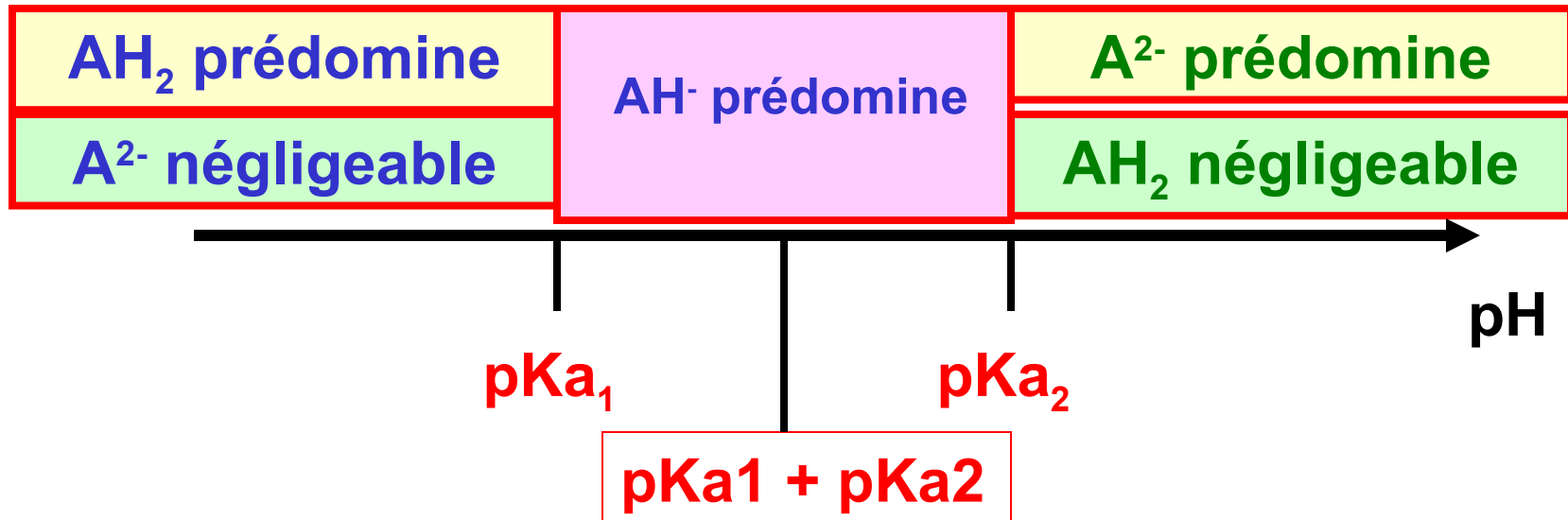


Diagramme de prédominance



Calcul des concentrations de chaque espèce en fonction du pH

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \left\{ \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \right\} = \text{pKa}_1 + \log R_1$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \left\{ \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \right\} = \text{pKa}_2 + \log R_2$$

$$\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} = R_1 = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_1)}$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} = R_2 = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_2)}$$

$$[\text{AH}^-] = R_1 [\text{AH}_2] \qquad [\text{A}^{2-}] = R_2 [\text{AH}^-] = R_1 R_2 [\text{AH}_2]$$

$$[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C$$

$$[\text{AH}_2] + R_1 [\text{AH}_2] + R_1 R_2 [\text{AH}_2] = C$$

$$[\text{AH}_2] = C / (1 + R_1 + R_1 R_2)$$

$$[AH_2] = C / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

$$\%AH_2 = 100 / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

$$[AH^-] = R_1 C / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

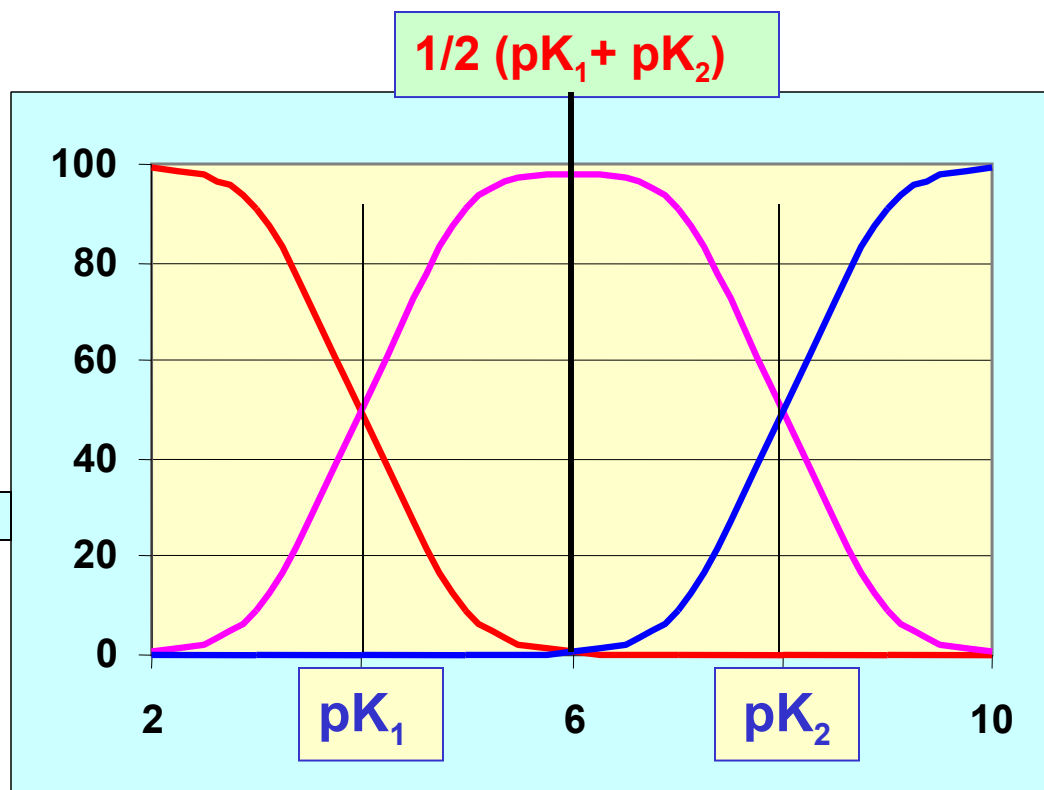
$$\%AH^- = 100 R_1 / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

$$[A^{2-}] = R_1R_2 C / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

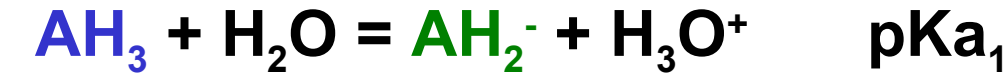
$$\%A^{2-} = 100 R_1R_2 / (1 + R_1 + R_1R_2)$$

Valeurs obtenues pour $pK_1=4$ et $pK_2=8$ (cas typique)

pH	%AH ₂	%AH ⁻	%A ²⁻
0	100	0	0
1	100	0	0
2	99	1	0
3	91	9	0
4	50	50	0
5	9	91	0
6	1	98	1
7	0	91	9
8	0	50	50
9	0	9	91
10	0	1	99
11	0	0	100
12	0	0	100
13	0	0	100
14	0	0	100



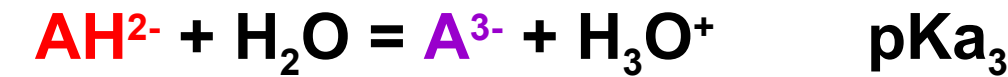
Ampholytes de triacides ou de tribases



acide base



acide base

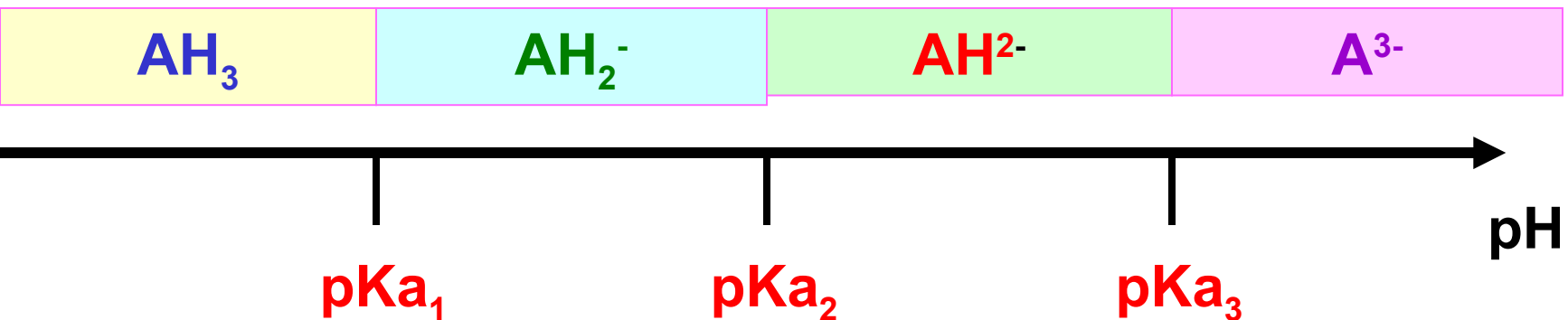


acide base

Deux ampholytes :

AH_2^- et AH^{2-}

Diagramme de prédominance



Calcul des concentrations de chaque espèce en fonction du pH

La démonstration est la même que dans le cas des diacides.

La formule se généralise très simplement :

$$[\text{AH}_2^-] / [\text{AH}_3] = R_1 = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_1)}$$

$$[\text{AH}^{2-}] / [\text{AH}_2^-] = R_2 = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_2)}$$

$$[\text{A}^{3-}] / [\text{AH}^{2-}] = R_3 = 10^{(\text{pH} - \text{pKa}_3)}$$

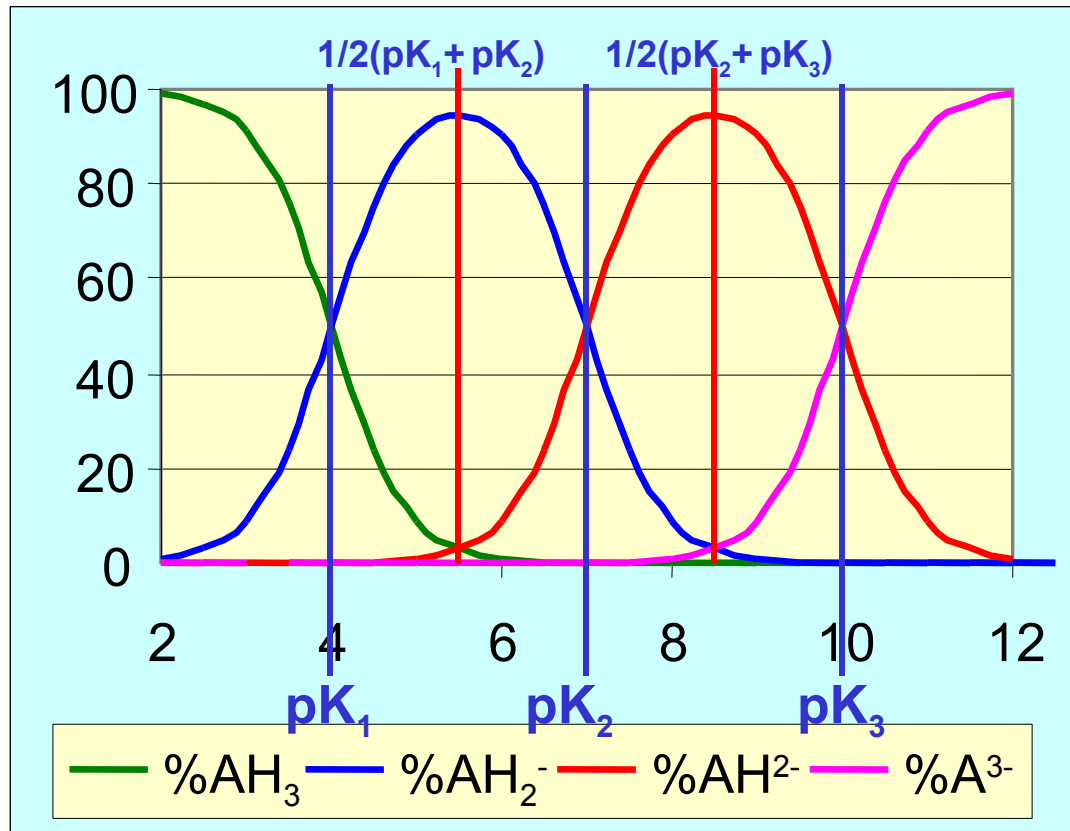
$$[\text{AH}_3] = C / (1 + R_1 + R_1 R_2 + R_1 R_2 R_3)$$

$$[\text{AH}_2^-] = R_1 C / (1 + R_1 + R_1 R_2 + R_1 R_2 R_3)$$

$$[\text{AH}^{2-}] = R_1 R_2 C / (1 + R_1 + R_1 R_2 + R_1 R_2 R_3)$$

$$[\text{A}^{3-}] = R_1 R_2 R_3 C / (1 + R_1 + R_1 R_2 + R_1 R_2 R_3)$$

pH	%AH ₃	%AH ₂ ⁻	%AH ²⁻	%A ³⁻
2	99	1	0	0
3	91	9	0	0
4	50	50	0	0
5	9	90	1	0
6	1	90	9	0
7	0	50	50	0
8	0	9	90	1
9	0	1	90	9
10	0	0	50	50
11	0	0	9	91
12	0	0	1	99



Valeurs obtenues pour $pK_1 = 4$, $pK_2 = 7$ et $pK_3 = 10$

(cas typique)

Calcul du pH d'une solution d'ampholyte

Soit l'ampholyte Na^+, AH^- mis en solution à la concentration initiale C_0 . Quel est le pH de cette solution ?

Espèces présentes en solution :

AH_2 , AH^- , A^{2-} , H_3O^+ , OH^- , Na^+

$$\text{C.M.1 : } [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C_0$$

$$\text{C.M.2 : } [\text{Na}^+] = C_0$$

$$\text{E.N : } [\text{OH}^-] + [\text{AH}^-] + 2 [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$$

Hypothèse simplificatrice :

L'ampholyte est à la fois un acide et une base, on peut donc supposer que le pH de la solution ne sera ni très acide ni très basique.

On peut donc supposer que $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ seront tous deux négligeables devant C_0 .

$$\text{E.N : } \cancel{[OH^-]} + [AH^-] + 2 [A^{2-}] = \cancel{[H_3O^+]} + C_0$$

$$\text{C.M.1 : } [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}] = C_0$$

$$\text{E.N - CM1 : } \cancel{[AH^-]} + 2 [A^{2-}] - [AH_2] - \cancel{[AH^-]} - [A^{2-}] = 0$$

$$\text{soit : } [A^{2-}] = [AH_2]$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \left\{ \frac{[AH^-]}{[AH_2]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \left\{ \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]} \right\}$$

$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \log \left\{ \frac{[AH^-]}{[AH_2]} \right\} + \text{pKa}_2 + \log \left\{ \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]} \right\}$$

$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \log \left\{ \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \right\} + \text{pKa}_2 + \log \left\{ \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \right\}$$

$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \log \left\{ \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{AH}^-]}{[\text{AH}^-] [\text{AH}_2]} \right\}$$

puisque : $[\text{A}^{2-}] = [\text{AH}_2]$

$$\log \left\{ \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{AH}^-]}{[\text{AH}^-] [\text{AH}_2]} \right\} = \log 1 = 0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

Cette formule simple est correcte dans la majorité des cas.

Dans la pratique on doit avoir $\text{pK}_1 > 4$; $\text{pK}_2 < 10$ et $\text{pC} < 3$

Si ces conditions sont respectées la formule est correcte

Amélioration de l'approximation :

Si $pK_1 + pK_2 > 14$: OH^- non négligeable

$$\text{pH} = 1/2 \{ pK_1 + pK_2 - \log (1 + K_e / K_2 C) \}$$

Si $pK_1 + pK_2 < 14$: H_3O^+ non négligeable

$$\text{pH} = 1/2 \{ pK_1 + pK_2 - \log (C / (K_1 + C)) \}$$

A n'utiliser qu'en cas de valeurs extrêmes des pK ou de valeurs très faibles de C

Acides aminés

Les acides aminés ont une grande importance en biologie et biochimie.

Ce sont les molécules de base des êtres vivants.

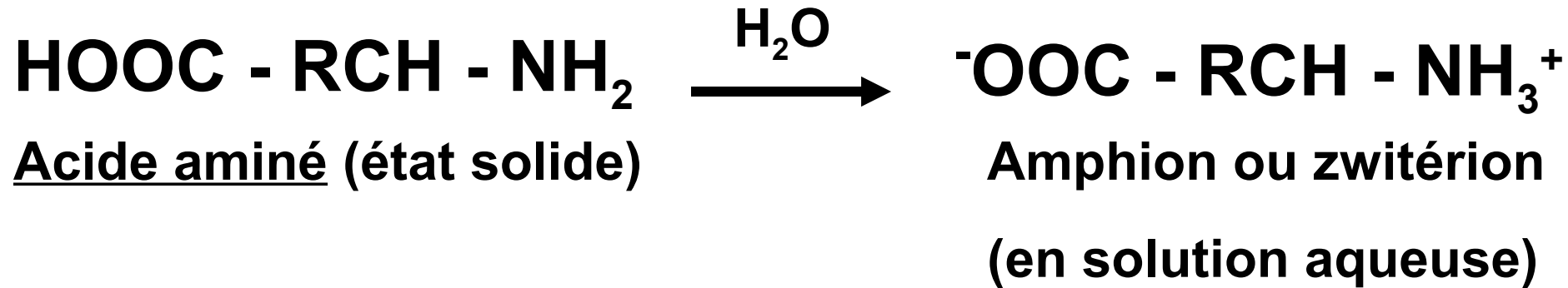
A l'état solide elle présentent la structure suivante :



Acide aminé simple : HOOC - RCH - NH₂

Possède à la fois une fonction acide COOH (2 < pKa < 6) et une fonction basique NH₂ (8 < pKa < 12).

En solution, la réaction acide base intramoléculaire est pratiquement totale, on obtient un Amphion ou Zwiterion

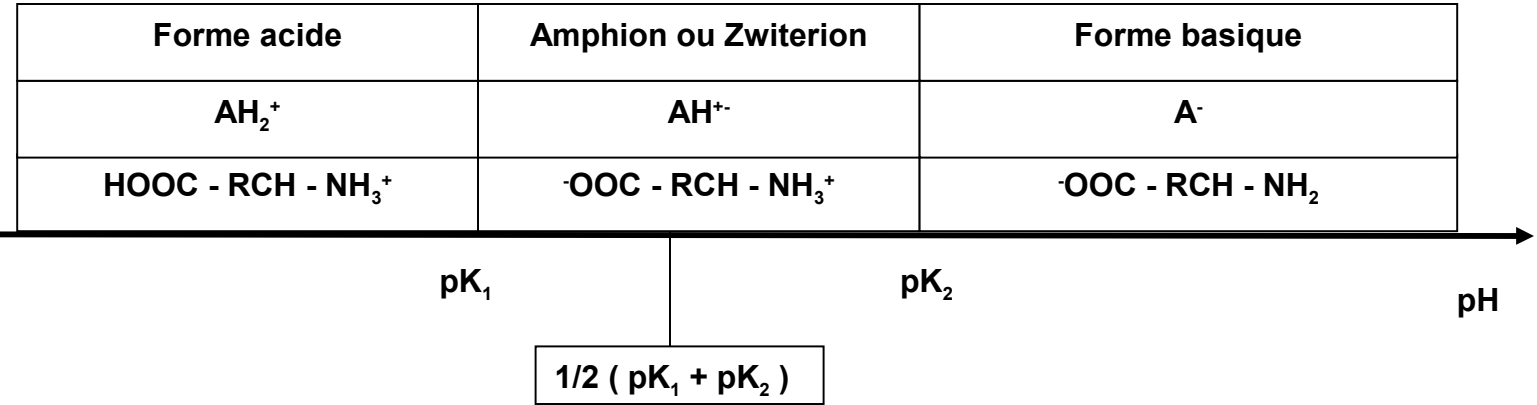


qui se comporte exactement comme un ampholyte.

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

Ce pH est appelé pH isoélectrique, à ce pH la concentration du zwiterion est maximale.

Diagramme de prédominance

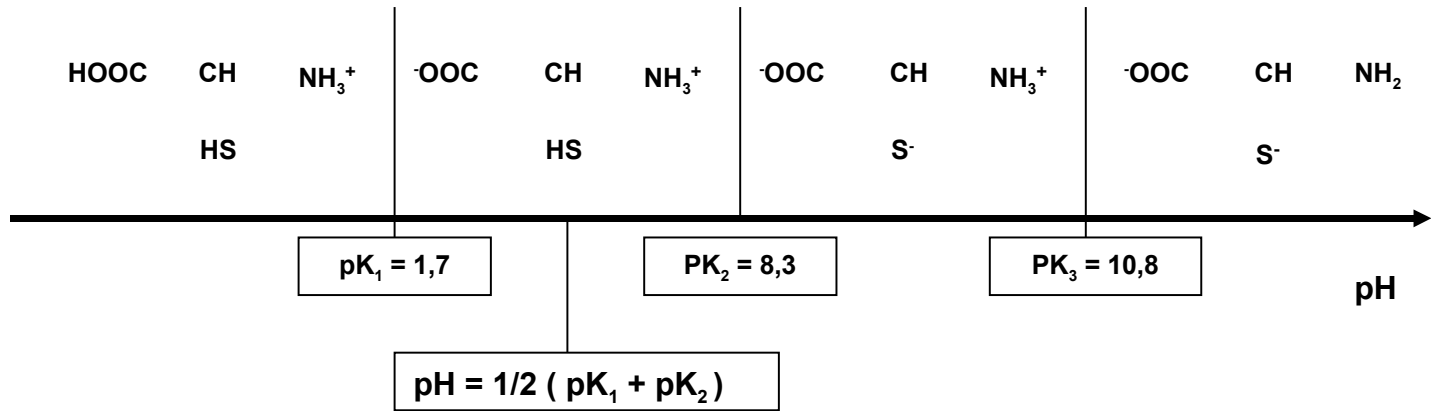
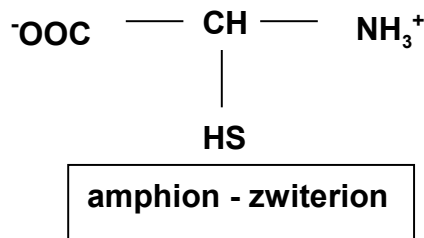
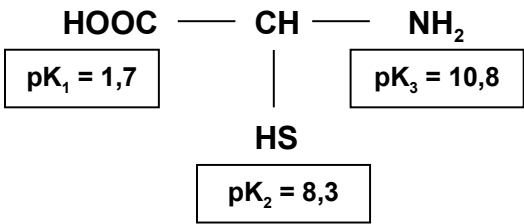


On peut calculer les concentrations des diverses espèces en fonction du pH en utilisant les mêmes formules que celles vues précédemment pour les polyacides.

Exemples d'acides aminés à 3 fonctions acido-basiques :

Règle : Le switérion correspond à l'ion formé par réaction entre l'acide le plus fort (pKa le plus petit) et la base la plus forte (pKa le plus grand).

* 2 fonction acides et une fonction basique



* 2 fonctions basiques et une fonction acide

