



§ 7 (suite) Calcul du pH de solutions

145

Méthode générale de résolution

La méthode générale de résolution de problèmes de calcul du pH d'une solution et/ou de détermination de la concentration d'autres espèces en solution passe par l'établissement d'un système de N équations linéaires à N inconnues. En procédant ensuite par substitutions successives d'une équation dans l'autre, on aboutit à une équation générale de degré $N - 1$, qu'il s'agit de résoudre.

- 1) Etablir la liste de toutes les espèces en solution (en dehors du solvant). Ne pas oublier H^+ et OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau.
- 2) Comparer la liste d'espèces avec la donnée et déterminer le nombre n d'inconnues. On devra à ce point trouver un système comptant n équations.
- 3) Les premières équations sont fournies par l'expression des constantes d'équilibre des couples acide-base présents: acide(s) ou base(s) faibles, autoprotolyse de l'eau.
- 4) Une équation supplémentaire est fournie par un bilan de charges (condition d'électro-neutralité). On peut écrire que le nombre de charges positives est égal à au nombre de charges négatives:

$$\sum_{i+} c_{i+} \cdot z_{i+} = \sum_{j-} c_{j-} \cdot z_{j-}$$

- 5) Enfin une dernière équation, le bilan d'espèces, peut être fournie dans le cas où l'on connaît la concentration analytique initiale c_a du composé mis en solution par l'établissement d'un bilan de toutes les espèces contenant un groupe chimique particulier.

146

Usage judicieux d'approximations (1)

S'il est facile de résoudre à la main des équations de degré ≤ 2 , la résolution exacte de problèmes à plus de 3 inconnues simultanées requière normalement l'usage d'outils informatiques tels que MatLab. L'usage judicieux d'approximations permet également de simplifier les problèmes en réduisant leur nombre d'inconnues :

1) La contribution de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

Si la concentration d'un acide ou d'une base en solution est suffisamment grande, la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la concentration en H_3O^+ ou OH^- peut être négligée.

Dans le cas de la solution d'un acide suffisamment concentré, $[\text{OH}^-]$ peut être négligée dans l'expression du bilan de charges. Dans le cas de la solution d'une base suffisamment concentrée, c'est $[\text{H}_3\text{O}^+]$ qui est négligé dans la même expression.

Cette approximation permet d'éliminer une inconnue dans la résolution du système d'équations et de réduire le degré de l'équation finale à résoudre de 1.

Justification de l'approximation

Soit c_a la concentration analytique d'un acide ou d'une base en solution, l'approximation peut *a priori* être tentée lorsque $c_a \geq 10^{-6}$ M. On vérifiera *a posteriori* que l'approximation était justifiée en calculant les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ et en estimant l'erreur effectuée dans le bilan de charges.

147

Usage judicieux d'approximations (2)

2) Un acide ou une base sont suffisamment faibles

Si la concentration d'un acide faible HA ou d'une base faible B en solution est suffisamment grande et leur pK_a ou pK_b également suffisamment grand, la fraction de l'acide dissocié A^- ou de la base protonée BH^+ peut être négligée vis-à-vis de la concentration de l'acide non-dissocié ou de la base non-protonée.

Dans ce cas, la concentration de l'acide dissocié $[\text{A}^-]$ ou de la base protonée $[\text{BH}^+]$ peut être négligée dans l'expression du bilan d'espèces.

Cette approximation permet d'éliminer une inconnue de plus dans la résolution du système d'équations et de réduire le degré de l'équation finale à résoudre de 1.

Justification de l'approximation:

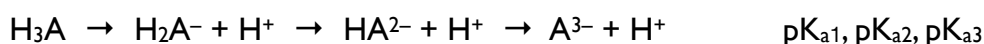
Soit la grandeur p_c définie à partir de la concentration analytique de l'acide ou de la base faible en solution par $p_c = -\log(c_a / c^0)$, on pourra tenter *a priori* l'approximation lorsque pour un acide faible $p_c < \text{pK}_a - 1$. Pour une base faible, la condition préliminaire est $p_c < \text{pK}_b - 1$.

On vérifiera *a posteriori* que l'approximation était justifiée en calculant les valeurs de $[\text{A}^-]$ et $[\text{BH}^+]$, pour respectivement le cas d'un acide faible ou d'une base faible. L'erreur introduite dans le bilan de charges par l'approximation pourra être évaluée en comparant ces valeurs à celles de $[\text{HA}]$ et $[\text{B}]$, respectivement.

Usage judicieux d'approximations (3)

3) Seul le premier équilibre est considéré pour un acide ou une base polyprotique.

Si la différence entre le premier et le deuxième pKa d'un acide polyprotique est suffisamment grande, la contribution à la concentration en protons du deuxième équilibre et des suivants peut être négligée.



Le problème revient ainsi à traiter le cas d'un monoacide faible ou fort. Le même type d'approximation peut être effectué en négligeant la contribution à la concentration de OH⁻ du second équilibre d'une base diprotique.



Justification de l'approximation:

A priori, la différence entre deux pK_a ou pK_b successifs doit être au moins de 3: ΔpK_a ou $\Delta\text{pK}_b > 3$.

Dans le cas d'un acide, on vérifiera *a posteriori* que l'approximation était justifiée en calculant les valeurs de [HA²⁻] et [A³⁻] et on estimera l'erreur commise en les comparant aux valeurs de [H₂A⁻] et [HA²⁻], respectivement. On agira de même dans le cas d'une base diprotique en comparant les valeurs de [BH⁺] et [BH²⁺] calculées à partir de l'approximation.

149

pH d'une solution d'un acide fort

Soit une solution aqueuse d'un acide fort HA de **concentration analytique** c_a . La concentration analytique c_a représente le nombre de mol de HA dissout par litre de solution lors de sa préparation ou encore sa concentration s'il n'était pas dissocié.

L'acide fort, par définition, est entièrement dissocié: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

L'autoprotolyse de l'eau $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ contribue, elle aussi, à la concentration en ions H₃O⁺ et est une source de ions OH⁻. Les espèces en solutions sont donc au nombre de 3: A⁻, H₃O⁺, OH⁻. On cherche donc à résoudre un système de 3 équations à 3 inconnues.

La première équation, nécessaire à la résolution du problème, est apportée par la constante d'équilibre K_e d'autoprotolyse de l'eau:

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2 \quad (1)$$

La deuxième équation est donnée par un bilan de charges:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (2)$$

La troisième équation est fournie par le bilan d'espèces: $[\text{A}^-] = c_a$ (3)

Le système d'équations aboutit à une équation du 2e degré:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e \cdot (c^0)^2 = 0 \quad \text{dont la solution est:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} c_a + \sqrt{\frac{1}{4} c_a^2 + K_e \cdot (c^0)^2}$$

150

pH d'une solution d'une base forte

L'ionisation d'une base forte B est complète : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$

L'autoprotolyse de l'eau contribue ici à $[OH^-]$ est fourni de surcroît des ions H_3O^+ . on a donc 3 espèces en solution: BH^+ , OH^- et H_3O^+ . Le système de 3 équations à 3 inconnues à résoudre peut être écrit:

$$\text{Equilibre :} \quad K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] / (c^0)^2 \quad (1)$$

$$\text{Bilan de charges:} \quad [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (2)$$

$$\text{Bilan d'espèces:} \quad [BH^+] = c_b \quad (3)$$

$$\text{d'où on tire:} \quad [H_3O^+] = -1/2 c_b + \sqrt{1/4 c_b^2 + K_e \cdot (c^0)^2}$$

Tant pour l'acide fort que pour la base forte, la solution générale se simplifie pour le cas où $K_e \cdot (c^0)^2$ est petit par rapport à c_a^2 et où donc la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la concentration en H_3O^+ ou en OH^- est négligeable. On a alors pour les solutions de l'acide fort et de la base forte, respectivement :

$$[H_3O^+] \approx c_a \quad \text{et} \quad [OH^-] \approx c_a \Rightarrow [H_3O^+] \approx K_e \cdot (c^0)^2 / c_a$$

Si au contraire c_a est très petit, et en particulier $< 10^{-7}$ M, on aura une situation proche de l'eau pure et : $[H_3O^+] \approx [OH^-] \approx \sqrt{K_e \cdot (c^0)^2} \approx 10^{-7}$ M.

151

pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée de l'acide faible HA de concentration analytique c_a . Cette fois HA n'est que partiellement dissocié: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

La solution contiendra donc 4 espèces (HA, A^- , H_3O^+ et OH^-) dont les concentrations sont inconnues. Le système de quatre équations à résoudre pour calculer le pH d'une solution d'un acide faible est le suivant:

$$\text{Equilibre de dissociation:} \quad K_a = [A^-] \cdot [H_3O^+] / ([HA] \cdot c^0) \quad (1)$$

$$\text{Equilibre d'autoprotolyse:} \quad K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] / (c^0)^2 \quad (2)$$

$$\text{Bilan des charges:} \quad [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (3)$$

$$\text{Bilan des espèces A:} \quad [HA] + [A^-] = c_a \quad (4)$$

La résolution de ce système aboutit pour le cas général à une équation du 3e degré en $[H_3O^+]$. On préfère toutefois en pratique tenter les approximations suivantes:

a) Si c_a est suffisamment grand, on peut négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau. L'équation (3) devient alors: $[H_3O^+] \approx [A^-] = c_a - [HA]$

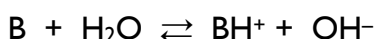
$$\text{d'où par subst. dans (1):} \quad [H_3O^+] = -1/2 K_a \cdot c^0 + \sqrt{1/4 (K_a \cdot c^0)^2 + c_a \cdot K_a \cdot c^0}$$

b) Si de plus HA n'est que très faiblement dissocié, alors $[A^-] \ll [HA]$ et $[HA] \approx c_a$
 $[H_3O^+] \approx [A^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 \approx c_a \cdot K_a \cdot c^0 \Rightarrow \underline{pH \approx 1/2 \{ pK_a - \log(c_a / c^0) \}}$

152

pH d'une solution d'une base faible

La même stratégie que pour un acide faible est appliquée au cas d'une base faible B :



Cette fois, la solution contient les quatre espèces B, BH⁺, H₃O⁺ et OH⁻, dont les concentrations sont inconnues. Le système de quatre équations à résoudre pour calculer le pH d'une solution d'une base faible est le suivant:

$$\text{Equilibre de dissociation:} \quad K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B] \cdot c^0} \quad (1)$$

$$\text{Equilibre d'autoprotolyse:} \quad K_e = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{(c^0)^2} \quad (2)$$

$$\text{Bilan des charges:} \quad [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+] \quad (3)$$

$$\text{Bilan des espèces B:} \quad [B] + [BH^+] = c_a \quad (4)$$

La résolution de ce système aboutit à une équation du 3^e degré en [OH⁻] que l'on renonce généralement à résoudre pour procéder aux approximations suivantes :

a) Si c_a est grand, $[BH^+] \gg [H_3O^+]$ et $[OH^-] \approx [BH^+] = c_a - [B]$

$$K_a = K_e / K_b \Rightarrow [H_3O^+] \approx \frac{1}{2} K_e \cdot (c^0)^2 / c_a + \sqrt{\frac{1}{4} \{ K_e \cdot (c^0)^2 / c_a \}^2 + K_e \cdot K_a \cdot (c^0)^3 / c_a}$$

b) Si de plus B n'est que très faiblement protoné, alors $[BH^+] \ll [B]$ et $[B] \approx c_a$

$$[OH^-] \approx [BH^+] \Rightarrow [OH^-]^2 \approx K_b \cdot c^0 \cdot c_a ; [OH^-] = K_e \cdot (c^0)^2 / [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 \approx K_e \cdot K_a \cdot (c^0)^3 / c_a \Rightarrow \underline{pH \approx 7 + \frac{1}{2} \{ pK_a + \log (c_a / c^0) \}}$$

153

pH d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

On appelle **solution tampon** une solution d'un mélange d'acide faible et d'un sel de sa base conjuguée ou d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué.

Considérons d'abord une solution d'un acide HA et du sel de sa base conjuguée Na⁺A⁻ de concentrations analytiques respectives c_a et c_b .

L'acide s'ionise suivant l'équation: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

pendant que l'ion A⁻ s'hydrolyse suivant : $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

Selon le principe de Le Châtelier, l'ajout d'ions A⁻ supplémentaires fera reculer l'ionisation de l'acide HA, tandis que l'ajout de HA fera reculer l'hydrolyse de A⁻.

Si HA est faiblement dissocié, on aura en première approximation :

$$[HA] \approx c_a \text{ et } [A^-] \approx c_b$$

De l'expression de la constante d'acidité de HA, on tire :

$$[H_3O^+] = K_a \cdot c^0 \cdot [HA] / [A^-] \approx K_a \cdot c^0 \cdot c_a / c_b$$

et $pH \approx pK_a - \log (c_a / c_b)$

$$\underline{pH \approx pK_a - \log \left(\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} \right)} \quad \text{Equation de Henderson-Hasselbalch}$$

Pour une solution d'une base faible et d'un sel de son acide conjugué, le résultat est identique, avec $K_a = K_e / K_b$.

154

Les solutions tampons, formées par une solution du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, sont appelées ainsi parce que leur pH est relativement insensible à de petites variations de la concentration en acide ou en base ou à la dilution.

Ces solutions sont très importantes du point de vue pratique dans des applications en chimie et biologie où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante au cours d'une réaction.

Un couple acide-base conjuguée ne permet pas de réaliser des solutions tampons de n'importe quelle valeur du pH. L'effet tampon est en effet maximum pour $pH = pK_a$.

Exemple : Ajoutons 0.1 mol de HCl à 1 litre d'eau pure. Le pH initial est de 7.00. Après addition du HCl, le pH est de 1. Le pH varie de 6 unités.

Ajoutons maintenant 0.1 mol de HCl à une solution tampon contenant 1 M en acide acétique et 1 M en acétate de sodium. Le pH initial de la solution est $pH_{initial} = pK_a - \log ([acide]/[base]) = 4.75 - \log (1/1) = 4.75$.

Le HCl ajouté réagit avec la base CH_3COO^- et redonne de l'acide acétique non dissocié:
 $[base] = 1\text{ M} - 0.1\text{ M} = 0.9\text{ M}$
 $[acide] = 1\text{ M} + 0.1\text{ M} = 1.1\text{ M}$

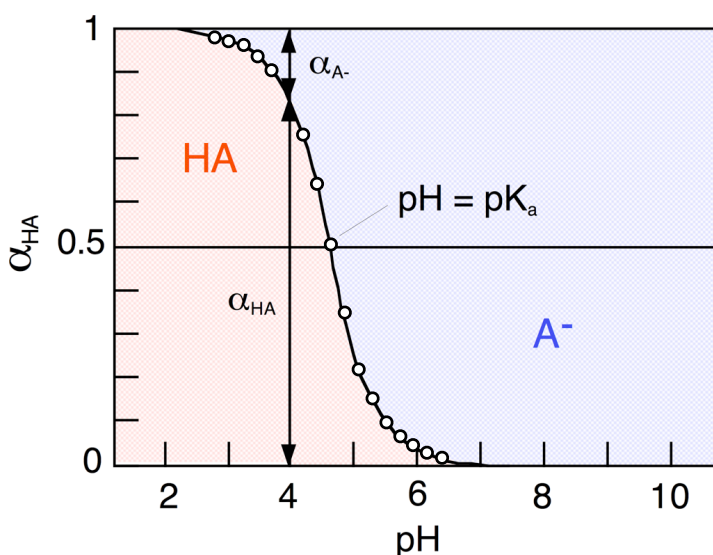
Le nouveau pH sera : $pH = pK_a - \log (1.1 / 0.9) = 4.75 - 0.09 = 4.66$
 Le pH n'aura varié que de 0.09 unité.

155

Diagramme de distribution

L'équation de Henderson-Hasselbalch peut être utilisée pour calculer pour un mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^- la fraction α représentée par l'acide non dissocié HA : $\alpha(HA) = [HA] / (c_a + c_b) = [H_3O^+] / (K_a \cdot c^0 + [H_3O^+])$.

Le graphe de la fonction $\alpha(HA) = f(pH)$, ou celui de $\alpha(A^-) = f(pH)$, est appelée le **diagramme de distribution** des espèces dans la solution à l'équilibre.



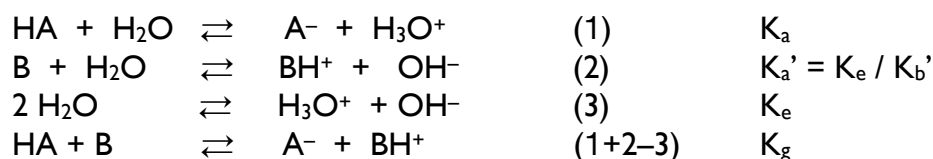
Le calcul effectué ici pour l'acide acétique montre qu'aux alentours de $pH = pK_a = 4.75$, le pH ne varie que très peu pour de grandes variations de la fraction $\alpha(HA)$.

Cet effet, généralisable à tous les acides faibles, est une illustration graphique de l'effet tampon discuté plus haut.

156

pH d'une solution de deux couples acide-base différents

On obtient une telle solution en mélangeant un acide HA avec une base B, ou encore en mélangeant une base A⁻ à un acide BH⁺.



Théoriquement, le calcul du *pH* dans ce cas est toujours possible. Il suffit de faire la liste des espèces présentes en solution, d'écrire les relations entre les concentrations (constantes d'équilibre, bilan de charges et bilan de masses) et d'exprimer toutes ces concentrations en fonction de [H₃O⁺]. Le cas général conduit toutefois à une équation du 4^e degré en [H₃O⁺] dont on peut calculer les racines par approximation.

Un cas particulier très important est celui d'un **mélange équimolaire** (de concentrations analytiques égales) d'un acide et d'une base appartenant à des couples acide-base différents. C'est le cas, par exemple, d'une solution d'acétate d'ammonium CH₃COO⁻NH₄⁺, ou encore d'ampholytes tels que l'ion hydrogénocarbonate (bicarbonate) HCO₃⁻, qui est lui-même à la fois un acide et une base faibles.

Une solution approchée est obtenue en supposant que la réaction globale (1+2-3) est assez peu avancée (K_g petit). Dans ce cas, K_a · [HA] >> K_e · c⁰ et [B] >> K_a' · c⁰

$$\Rightarrow \underline{pH \approx \frac{1}{2} (pK_a + pK_a')}$$