

Méthode graphique pour déterminer le pH d'une solution

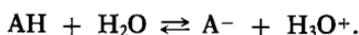
par Xavier TARTAS,
Lycée de Vichy-Cusset
boulevard du 8-Mai-1945, 03300 Cusset.

Bien que la détermination par le calcul du pH d'une solution ne soit pas au programme de terminale, je me suis inspiré d'un article paru dans le Bulletin d'avril 1970 pour proposer une méthode graphique très simple qui permet de trouver rapidement le pH d'une solution d'acide faible ou de base faible à partir de la concentration et du pK_a du couple acide/base.

Le tracé des graphiques effectué en T.P. implique une connaissance du cours et justifie les approximations effectuées dans les exercices. C'est en outre une bonne révision de l'écriture des relations entre concentrations molaires.

1. ETUDE D'UN COUPLE ACIDE/BASE.

Soit un acide faible en solution aqueuse. On a la réaction équilibrée :



Le couple AH/A⁻ est caractérisé par la relation :

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

Si la solution est suffisamment diluée, on tire de l'expression de K_a la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}.$$

En outre, la molarité c de la solution est telle que :

$$[AH] + [A^-] = c.$$

On se propose de tracer sur un même graphique les courbes représentant le logarithme des molarités de chaque espèce chimique en solution en fonction du pH.

Les espèces en présence sont : H_3O^+ , OH^- , AH, A⁻.

Deux courbes seront rapidement tracées :

- par définition, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc $\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH}$; le graphe est une droite passant par l'origine et de pente -1 ;
- comme dans les solutions aqueuses : $[\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14}$, on a : $\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$; c'est une droite de pente 1 coupant l'axe des abscisses à $\text{pH} = 14$.

Pour les deux autres espèces, envisageons 3 cas :

- 1) $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$;

d'après la relation précédente :

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1 \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 10 ;$$

la forme AH est majoritaire et on peut dire que $[\text{AH}] \simeq c$ et $\log [\text{AH}] = \log c$.

C'est une droite parallèle à l'axe des pH.

En outre, $\log [\text{A}^-] = \text{pH} - \text{pK}_a + \log c$;

on a une droite de pente 1 passant par le point $(\log c ; \text{pK}_a)$ appelé point central.

- 2) $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1$ d'où $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 10$;

donc $[\text{A}^-] \simeq c$; $\log [\text{A}^-] = \log c$ (droite parallèle à l'axe des pH) et $\log [\text{AH}] = -\text{pH} + \text{pK}_a + \log c$; on a une droite de pente -1 , passant par le point central.

- 3) $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$;

nous ne chercherons pas à écrire l'équation de ces courbes mais il est évident qu'elles joignent les segments de droite obtenus dans les 2 cas précédents.

Pour $\text{pH} = \text{pK}_a$:

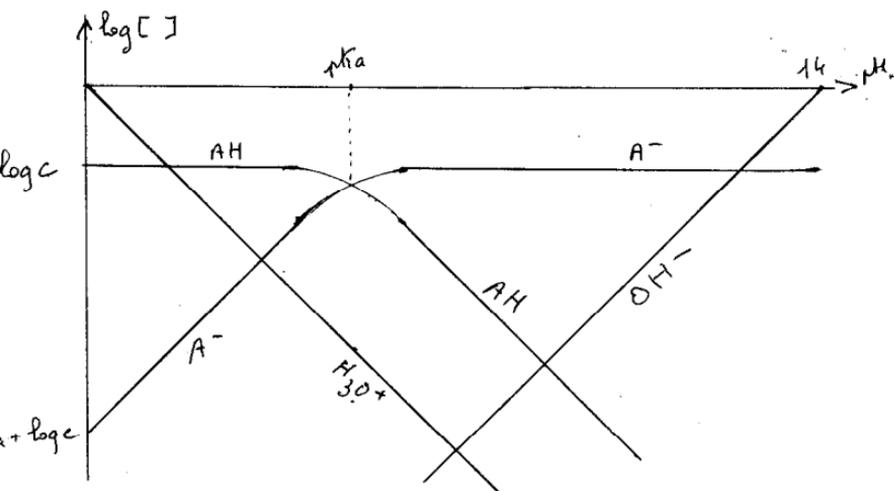
$$[\text{A}^-] = [\text{AH}] = \frac{c}{2}$$

$$\log [\text{A}^-] = \log [\text{AH}] = \log c - 0,3.$$

Les courbes représentatives de AH et A⁻ se coupent à 0,3 unité de pH sous le point central.

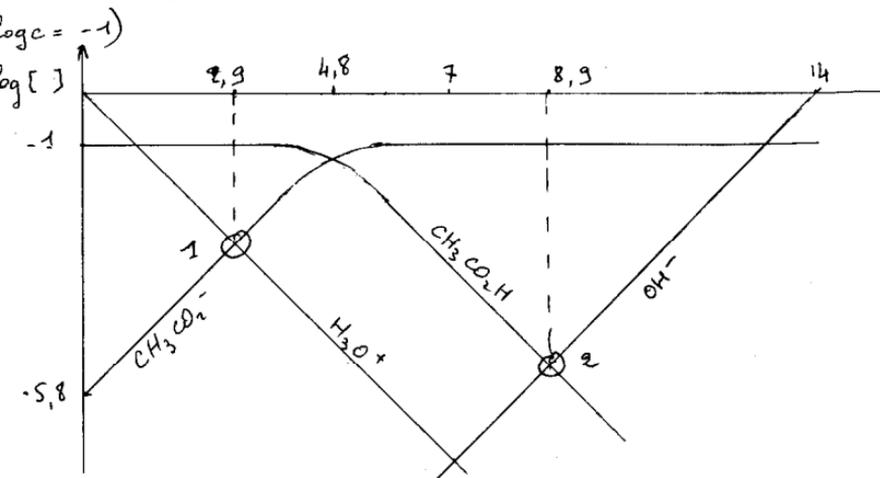
Pour la représentation graphique, j'adopte les échelles suivantes : 1 unité pH = 2 cm, 1 unité log = 2 cm.

Seules, les solutions diluées sont étudiées ; on a certainement : $c < 1 \text{ mol.l}^{-1}$ et $\log c < 0$.



2. pH D'UNE SOLUTION D'ACIDE FAIBLE ET DE LA SOLUTION DE SON SEL DE SODIUM.

Pour plus de clarté, prenons l'exemple d'une solution décimolaire d'acide méthanoïque. Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ est 4,8 ($\log c = -1$).



Ecrivons l'électroneutralité : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, les ions OH^- sont ultraminoritaires ; donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$; sur le graphique, seul le point 1 constitue une solution. On trouve graphiquement $\text{pH} = 2,9$.

On retrouve aussi la formule connue, utilisée pour la plupart des solutions, issue de la relation $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot c$; en effet, $\log [H_3O^+] = -pH$; $\log [CH_3CO_2^-] = pH - pK_a + \log c$; en 1, $[CH_3CO_2^-] = [CH_3O^+]$

$$\text{d'où, } 2 \text{ pH} = pK_a - \log c \text{ et } \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log c).$$

Solution décimolaire d'acétate de sodium (éthanoate); écrivons l'électroneutralité: $[CH_3CO_2^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$; les ions H_3O^+ sont ultraminoritaires; en outre:

$$c = [Na^+] = [CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H];$$

il reste: $[OH^-] = [CH_3CO_2H]$; seul, le point 2 correspond à la solution, et on trouve graphiquement $pH = 8,9$.

On retrouve aussi la formule issue de la relation relative

$$\text{à la base faible acétate (éthanoate): } [H_3O^+]^2 = \frac{K_e \cdot K_a}{c}:$$

$$\log [OH^-] = pH - 14;$$

$$\log [CH_3CO_2H] \simeq -pH + pK_a + \log c$$

en 2:

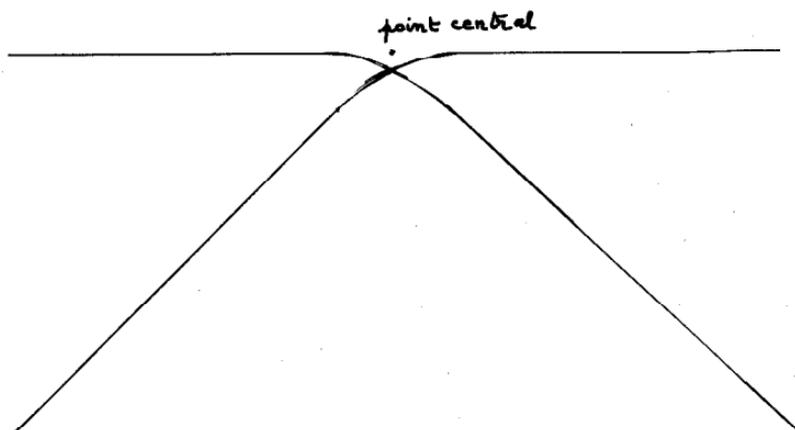
$$2 \text{ pH} = 14 + pK_a + \log c \text{ et } \text{pH} = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log c).$$

3. CAS D'UNE SOLUTION QUELCONQUE.

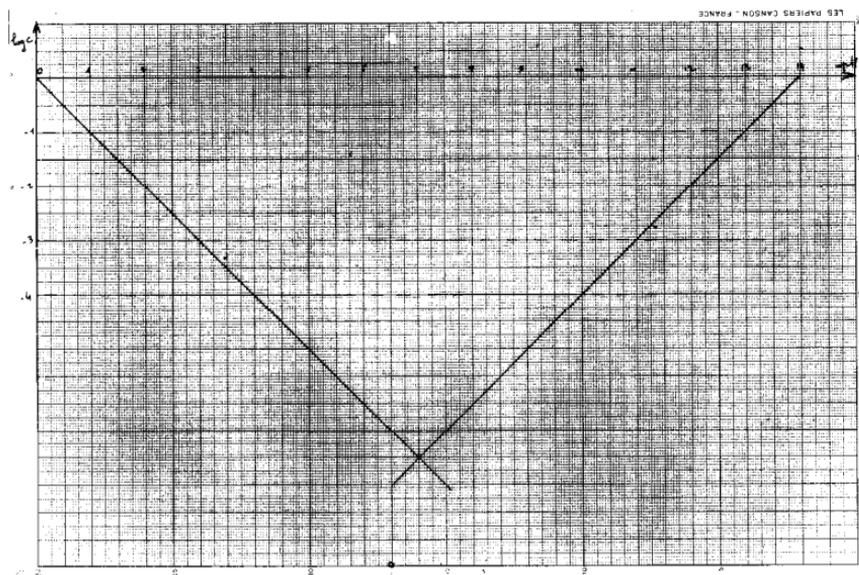
On connaît le pK_a du couple acide/base et la molarité c .

1^{er} graphique sur papier calque (transparent):

échelle: 1 unité = 2 cm.



2^e graphique sur papier millimétré :
mêmes échelles.



Méthode de lecture.

On superpose les 2 feuilles en plaçant :

- le point central du calque sur la droite parallèle à l'axe des ordonnées d'abscisse pK_a ;
- la ligne horizontale du calque sur la valeur correspondant à $\log c$.

Les points 1 ou 2 sont immédiatement localisés et par simple lecture, on obtient la ou les valeurs cherchées.

Remarques.

Connaissant le pK_a du couple acide/base et le pH de la solution, on peut déterminer la molarité.

Connaissant la molarité et le pH, on peut déterminer le pK_a du couple acide/base.