

Calculs de pH : limites de validité des formules usuelles

par Christophe AUGIER
59190 Hazebrouck

L'étude de pH en solution aqueuse fait partie du programme des classes de terminales. A ce niveau, et même dans les niveaux supérieurs, on utilise des relations qui ne sont valables que moyennant certaines approximations, mais on précise rarement lesquelles.

Il est nécessaire chaque fois que l'on résoud un problème de bien préciser à quel cas on a affaire (acide faible, base faible, mélange...).

Or il existe des équations générales valables dans tous les cas. Étant délicates, voire impossible à résoudre, on doit les simplifier.

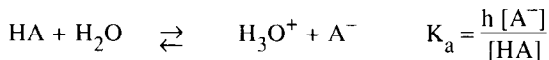
Nous allons procéder à l'étude :

- d'un acide fort (HCl)
- de couples acide faible - base faible (HA/A⁻)
- du mélange d'un acide fort et d'une base faible
- du mélange d'une base forte et d'un acide faible.

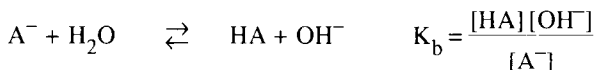
Les activités des ions seront assimilées aux valeurs numériques des concentrations molaires volumiques exprimées en mole par litre.

On notera : $h = [H_3O^+]$

On rappelle la définition de la constante d'acidité :



La valeur de K_a est d'autant plus grande que l'acide est plus fort. On rappelle la définition de la constante de basicité :



La valeur de K_b est d'autant plus grande que la base est plus forte.

$$K_b = \frac{[HA] K_e}{h[A^-]} = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{D'où} \quad K_a K_b = K_e \quad (K_e = h [OH^-])$$

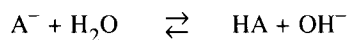
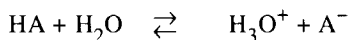
K_e est le produit ionique de l'eau ($K_e = [H_3O^+] [OH^-]$).

$$K_e = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}.$$

Les cases qui seront barrées dans les tableaux correspondront à des valeurs de pH calculées à partir d'une formule non valable.

1. ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUATION PERMETTANT DE DÉTERMINER H DANS LE CAS DU MÉLANGE D'UN ACIDE ET DE SA BASE CONJUGUÉE

On dissout dans un litre d'eau C_1 mole de HA et C_2 mole de NaA. Les réactions suivantes se déroulent :



On en déduit les relations suivantes :

$$h [OH^-] = K_e \quad (1)$$

$$\frac{h[A^-]}{[HA]} = K_a \quad (2)$$

$$[Na^+] + h = [OH^-] + [A^-] \quad (3)$$

$$[HA] + [A^-] = C_1 + C_2 \quad (4)$$

$$[Na^+] = C_2 \quad (5)$$

D'où :

$$(1) \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{h}$$

$$(3) \text{ et } (5) \quad [\text{A}^-] = \left(C_2 + h - \frac{K_e}{h} \right)$$

$$(2) \quad [\text{HA}] = \left(C_2 + h - \frac{K_e}{h} \right) \frac{h}{K_a}$$

$$(4) \quad \left(C_2 + h - \frac{K_e}{h} \right) \frac{h}{K_a} + C_2 + h - \frac{K_e}{h} = C_1 + C_2$$

$$\text{d'où} \quad \boxed{h^3 + (K_a + C_2) h^2 - (K_e + C_1 K_a) h - K_e K_a = 0 \quad (*)}$$

La valeur de h , donc du pH est obtenue en résolvant cette équation du 3e degré. Dans de nombreux cas on peut la résoudre moyennant certaines approximations.

2. pH D'UN ACIDE FORT (HCl)

La dissociation de HCl est totale, donc $K_a \rightarrow +\infty$

$$C_2 = 0 \text{ et } K_e + C_1 K_a \simeq C_1 K_a.$$

L'équation (*) devient :

$$h^3 + K_a h^2 - C_1 K_a h - K_e K_a = 0$$

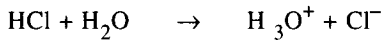
$$\Leftrightarrow \frac{h^2 - C_1 h - K_e}{h^3} = \frac{1}{K_a} = 0$$

D'où :

$$\boxed{h^2 - C_1 h - K_e = 0}$$

(6)

On peut établir cette équation d'une manière directe en considérant les deux réactions :



Soit h_{HCl} la concentration en ions H_3O^+ provenant de la dissociation des molécules HCl et $h_{\text{H}_2\text{O}}$ la concentration en ions H_3O^+ provenant de la dissociation des molécules H_2O .

$$h = h_{\text{HCl}} + h_{\text{H}_2\text{O}}$$

or $h_{\text{HCl}} = C_1$ (car HCl est totalement dissocié)

$$\text{et } h_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{h}$$

$$\text{D'où : } h = C_1 + \frac{K_e}{h} \quad \leftrightarrow \quad \boxed{h^2 - C_1 h - K_e = 0}$$

On retrouve bien l'équation (6).

Sa résolution donne :

$$\boxed{h = \frac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_e}}{2}} \quad (6')$$

Si la solution est suffisamment concentrée l'autoprotolyse de l'eau est négligeable et les ions H_3O^+ ne proviennent pratiquement que de HCl .

Alors : $C_1^2 \gg 4K_e$, c'est-à-dire $C_1 \gg 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.

$$\text{D'où : } h = C_1, \text{ soit } \boxed{\text{pH} = -\log C_1} \quad (6'')$$

Calculons les pH à l'aide des relations (6') et (6'') pour différentes concentrations.

C_1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$-\log C_1$	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	6,30	6,70	7,00	8,00	9,00
pH réel	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	6,29	6,62	6,79	6,98	7,00

La relation (6'') n'est donc valable que pour $\text{pH} < 6,3$.

Dans le cas d'une base forte, on montre de même que :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C_2 \quad \text{pour } \text{pH} > 7,7$$

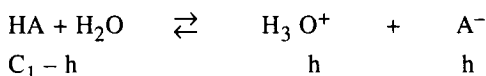
3. pH D'UN ACIDE FAIBLE SEUL

3.1. Théorie

L'équation (*) s'écrit :

$$h^3 + k_a h^2 - (K_e + C_1 K_a) h - K_e K_a = 0 \quad (\text{car } C_2 = 0)$$

Simplifions cette équation en traitant le cas où l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, ce qui signifie que l'acide est suffisamment concentré.



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

$$[\text{HA}] = C_1 - h$$

$$\text{D'où } K_a = \frac{h^2}{C_1 - h} - h, \text{ soit :}$$

$$h^2 + K_a h - K_a C_1 = 0 \quad (7)$$

Il s'agit d'une simplification de l'équation (*) dans le cas où :

$$- K_e K_a \text{ est négligeable devant les autres termes} \quad (a)$$

$$- K_e \text{ est négligeable devant } C_1 K_a \quad (b)$$

Après avoir calculé le pH par une relation approchée, il faudra vérifier que ces deux conditions sont respectées.

La résolution de (7) donne :

$$h = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_1}}{2} \quad (7')$$

Dans le cas où l'acide est assez faible, $[HA] \sim C_1$, d'où $h \ll C_1$.

L'équation (7) se simplifie en :

$$h^2 - K_a C_1 = 0 \quad \text{D'où } h = \sqrt{K_a C_1}$$

d'où :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1) \quad (7'')$$

3.2. Couple de $\text{p}K_a < 7$

Dans le cas du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ déterminons les pH par les relations (7') et (7'') puis calculons les termes de l'équation (*) afin de savoir si les conditions (a) et (b) sont vérifiées.

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_e K_a = 1,8 \cdot 10^{-19} \quad K_e = 10^{-14}$$

- La condition $K_e K_a$ négligeable devant les autres termes est vérifiée pour $C_1 \geq 10^{-6}$.

C_1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_1)$	2,90	3,40	3,90	4,40	4,90	5,40	5,90	6,40	6,90
pH (7')	2,88	3,38	3,90	4,46	5,10	6,02	7,00	8,00	9,00
h^3	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$	$3,710 \cdot 10^{-16}$	$8,6 \cdot 10^{-19}$	$9,8 \cdot 10^{-22}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
$K_a h^2$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$9,2 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-21}$	$1,8 \cdot 10^{-23}$
$C_1 K_a$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$(K_2 + C_1 K_2)h$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-21}$	$2,8 \cdot 10^{-23}$

La condition K_e négligeable devant $C_1 K_a$ est vérifiée pour $C_1 > 10^{-8}$.

Par conséquent l'autoprotolyse de l'eau est négligeable pour $\text{pH} \leq 6$ le pH se calcule à l'aide de la relation (7') tant qu'il est inférieur à 6.

- La formule approchée $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1)$ est valable pour $C_1 > 10^{-4}$, soit environ $C_1 > 10K_a$.

3.3. Couple de $\text{p}K_a > 7$

Dans le cas du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ procédons à la même étude que précédemment :

$$K_a = 6,0 \cdot 10^{-10} \quad K_e K_a = 6,0 \cdot 10^{-24} \quad K_e = 10^{-14}$$

C_1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1)$	5,10	5,60	6,10	6,60	7,10	7,60	8,10	8,60	9,10
pH (7')	5,11	5,61	6,11	6,61	7,11	7,61	8,13	8,66	9,28
h^3	$4,6 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$4,6 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$4,6 \cdot 10^{-22}$				
$K_a h^2$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$3,6 \cdot 10^{-21}$	$3,6 \cdot 10^{-22}$	$3,6 \cdot 10^{-23}$	$3,6 \cdot 10^{-24}$				
$C_1 K_a$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-14}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$				
$(K_e + C_1 K_a) h$	$4,6 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$4,7 \cdot 10^{-19}$	$1,7 \cdot 10^{-20}$	$1,2 \cdot 10^{-21}$				

- La condition $K_e K_a$ négligeable devant les autres termes est vérifiée pour $C_1 \geq 10^{-4}$.

- La condition K_e négligeable devant $C_1 K_a$ est sensiblement vérifiée pour $C_1 > 10^{-4}$.

Par conséquent l'autoprotolyse de l'eau est là encore négligeable pour $\text{pH} \leq 6$.

- La formule approchée $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1)$ ne présente pas d'écart notable avec la valeur obtenue par la relation (7') tant que $C_1 > 10^{-8}$ soit environ $C_1 > 10 K_a$.

Toutefois la relation (7') n'est pas valable pour $C_2 \leq 10^{-4}$, donc la relation approchée non plus, puisqu'elle découle de la relation (7').

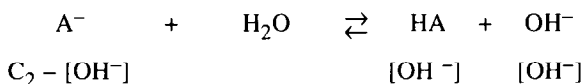
4. pH D'UNE BASE FAIBLE SEULE

4.1. Théorie

L'équation (*) s'écrit :

$$h^3 + (K_a + C_2) h^2 - K_e h - K_e K_a = 0 \quad (\text{car } C_1 = 0)$$

Simplifions cette équation dans le cas où l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, ce qui signifie que la base est suffisamment concentrée.



$$[A^-] = C_2 - [OH^-] = C_2 - \frac{k_e}{h}$$

$$[HA] = [OH^-] = \frac{k_e}{h}$$

D'où :

$$K_a = \frac{h \left(C_2 - \frac{K_e}{h} \right)}{\frac{K_e}{h}}$$

soit :

$$C_2 h^2 - K_e h - K_e K_a = 0 \quad (8)$$

Il s'agit d'une simplification de l'équation (*) dans le cas où :

- h^3 est négligeable devant les autres termes (c),
- K_a est négligeable devant C_2 (d).

Après avoir calculé le pH par une relation approchée il faudra vérifier que ces deux conditions sont respectées.

La résolution de (8) donne :

$$h = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_a K_e C_2}}{2C_2} \quad (8')$$

Dans le cas où la base est assez faible, on a $[OH^-] \ll C_2$, soit $C_2 h \gg K_e$ ou encore $C_2 h^2 \gg K_e h$.

L'équation (8) se simplifie en :

$$C_2 h^2 - K_e K_a = 0 \quad \text{d'où } h = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_2}}$$

soit :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_2) \quad (8'')$$

4.2. Couple de $pK_a < 7$

Dans le cas du couple $CH_3 COOH/CH_3 COO^-$ déterminons le pH par les relations (8') et (8'') puis calculons les termes de l'équation (*) afin de savoir si les conditions (c) et (d) sont vérifiées.

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_e = 10^{-14} \quad K_a K_e = 1,8 \cdot 10^{-19}$$

C_2	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_2)$	8,90	8,40	7,90	7,40	6,90	6,40	5,90	5,40	4,90
pH (8')	8,87	8,37	7,87	7,37	6,87	6,37	5,56	5,32	4,71
h^3	$2,4 \cdot 10^{-27}$	$7,6 \cdot 10^{-26}$	$2,4 \cdot 10^{-24}$	$7,7 \cdot 10^{-23}$	$2,4 \cdot 10^{-21}$				
$(K_a + C_2) h^2$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$2,1 \cdot 10^{-19}$	$5,1 \cdot 10^{-19}$				
$K_e h$	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$4,2 \cdot 10^{-23}$	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$4,2 \cdot 10^{-22}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$				

– La condition h^3 négligeable devant les autres termes est vérifiée pour $C_2 \geq 10^{-3}$.

La condition K_a négligeable devant C_2 est vérifiée pour $C_2 \geq 10^{-4}$.

Par conséquent l'autoprotolyse de l'eau est négligeable tant que $pH \geq 8$. La relation (8') est alors utilisable.

La relation approchée (8'') donne le même résultat que la relation (8') tant que $C_2 \geq 10^{-8}$ soit environ $C_2 \geq 10 \frac{K_e}{K_a}$ c'est à dire $C_2 \geq 10 K_b$.

4.3. Couple de $pK_a > 7$

Procédons à la même étude que précédemment dans le cas du couple NH_4^+/NH_3 .

$$K_a = 6,0 \cdot 10^{-10} \quad K_c \quad K_a = 6,0 \cdot 10^{-24} \quad K_e = 10^{-14}$$

C_2	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_2)$	11,1	10,6	10,1	9,60	9,10	8,60	8,10	7,60	7,10
pH (8')	11,1	10,6	10,1	9,52	8,85	8,00	7,00		
h^3	$4,7 \cdot 10^{-34}$	$1,6 \cdot 10^{-32}$	$5,6 \cdot 10^{-31}$	$2,7 \cdot 10^{-29}$	$2,9 \cdot 10^{-27}$	$1,2 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$		
$(K_a + C_2) h^2$	$6,1 \cdot 10^{-24}$	$6,3 \cdot 10^{-24}$	$6,8 \cdot 10^{-24}$	$9,0 \cdot 10^{-24}$	$2,0 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$		
$K_e h$	$7,8 \cdot 10^{-26}$	$2,5 \cdot 10^{-25}$	$8,3 \cdot 10^{-25}$	$3,0 \cdot 10^{-24}$	$1,4 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$		

– La condition h^3 négligeable devant les autres termes est vérifiée pour $C_2 > 10^{-6}$.

– La condition K_a négligeable devant C_2 est vérifiée pour $C_2 \geq 10^{-8}$.

Par conséquent l'autoprotolyse de l'eau est là encore négligeable pour $pH \geq 8$.

– La relation approchée (8'') donne le même résultat que la relation (8') tant que $C_2 > 10^{-4}$ soit environ $C_2 \geq 10 K_b$.

5. MÉLANGE D'UN ACIDE FAIBLE ET DE SA BASE CONJUGUÉE

On établit expérimentalement la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

Déterminons les conditions qui permettent d'utiliser cette relation approchée.

h vérifie encore l'équation (*) :

$$h^3 + (K_a + C_2) h^2 - (K_e + K_a C_1) h - K_e K_a = 0$$

Si $K_e K_a$ est négligeable devant les autres termes (e), l'équation (*) s'écrit :

$$h^2 + (K_a + C_2) h - (K_e + K_a C_1) = 0 \quad (9)$$

D'où :

$$h = \frac{-(K_a + C_2) + \sqrt{(K_a + C_2)^2 + 4(K_e + K_a C_1)}}{2} \quad (9')$$

Si en plus :

- K_a négligeable devant C_2 (f)
- K_e négligeable devant $C_1 K_a$ (g)

l'équation (9) s'écrit : $h^2 + c_2 h - K_a C_1 = 0$

Si en plus h^2 est négligeable devant les autres termes (i) c'est-à-dire h^3 négligeable devant les autres termes de l'équation (*) alors :

$$C_2 h - K_a C_1 = 0$$

d'où :

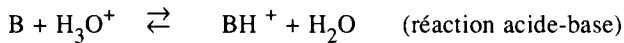
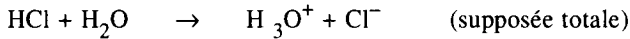
$$h = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

d'où :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1} \quad (9'')$$

6. MÉLANGE D'UNE BASE FAIBLE ET D'UN ACIDE FORT

On dissout dans un litre d'eau C_2 mole de base faible B et C_1 mole d'acide fort HCl. Les réactions suivantes ont lieu :



Nous faisons l'étude pour $C_2 > C_1$: l'équivalence acido-basique n'est pas atteinte quand elle est dépassée on a affaire à un acide fort de concentration $C_1 - C_2$.

6.1. Équation permettant de déterminer h

$$h [\text{OH}^-] = K_e \quad (11) \quad (11) \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{BH}^+] + h = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (12) \quad (12) \text{ et } (14) \quad [\text{BH}^+] = \frac{K_e}{h} + C_1^-$$

$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = C_2 \quad (13) \quad (13) \quad [\text{B}] = C_2 - \frac{K_e}{h} - C_1 + h$$

$$[\text{Cl}^-] = C_1 \quad (14)$$

$$\begin{aligned} h \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} &= K_a \quad (15) \quad (15) & h C_2 - K_e - C_1 h + h_2 \\ & & = K_a \frac{K_e}{h} + K_a C_1 - K_a h \end{aligned}$$

D'où :

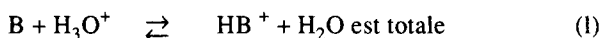
$$\boxed{h^3 + h^2 (C_2 - C_1 + K_a) - h (K_e + K_a C_1) - K_a K_e = 0} \quad (**)$$

6.2. Calculs simplifiés des concentrations

– On néglige l'autoprotolyse de l'eau (j).

– On suppose que la base B est assez faible pour être considérée comme quasi-entièrement sous forme de molécules B (K_b petit, donc K_a grand). (k)

– On suppose que la réaction :



D'où : $[HB^+] = C_1$

$$[B] = C_2 - C_1$$

On a affaire au mélange d'un acide faible (HB^+) et de sa base conjuguée (B).

Donc, à condition que les restrictions vues au paragraphe précédent s'appliquent :

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{C_2 - C_1}{C_1}} \quad (16')$$

5.3. Utilisation d'une équation plus précise

On néglige simplement l'autoprotolyse de l'eau.

Le pH étant basique, $[OH^-] \gg h$ c'est-à-dire $\frac{K_e}{h} \gg h$ ou encore $K_e \gg h^2$.

Donc : $[BH^+] = \frac{K_e}{h} + C_1$

$$[B] = C_2 - \frac{K_e}{h} - C_1$$

D'où : $h C_2 - K_e - C_1 h = \frac{K_a K_e}{h} + K_a C_1$

Finalement :

$$(C_2 - C_1)h^2 - (K_e + K_a C_1)h - K_a K_e = 0 \quad (17)$$

Il s'agit d'une équation simplifiée de l'équation (**) dans le cas où h^3 est négligeable devant les autres termes et K_a négligeable devant $C_2 - C_1$.

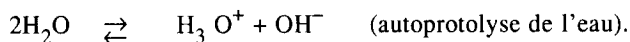
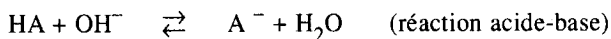
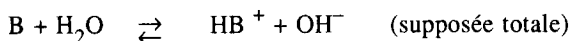
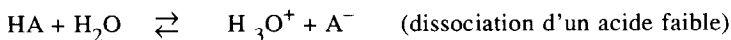
$$h = \frac{K_e + K_a C_1 + \sqrt{(K_e + K_a C_1)^2 + 4 K_a K_e (C_2 - C_1)}}{2 (C_2 - C_1)} \quad (17')$$

Nous allons calculer pH, $[BH^+]$ et $[B]$ à l'aide des relations (16') et (17') puis calculer les termes de l'équation (**) afin de savoir si les conditions (j), (k), (l) sont vérifiées.

7. MÉLANGE D'UN ACIDE FAIBLE ET D'UNE BASE FORTE

On dissout dans un litre d'eau C_2 mole de base forte B et C_1 mole d'acide faible HA.

Les réactions suivantes ont lieu :



Nous faisons l'étude pour $C_1 > C_2$: l'équivalence acido-basique n'est pas atteinte. (Quand elle est dépassée on a affaire à une base forte de concentration $C_2 - C_1$).

7.1. Équation permettant de déterminer h

$$h [\text{OH}^-] = K_e \quad (18) \quad (18) \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{BH}^+] + h = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (19) \quad (19) \text{ et } (21) \quad [\text{A}^-] = C_2 + h - \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_1 \quad (20) \quad (20) \quad [\text{HA}] = C_1 - C_2 - h + \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{HB}^+] = C_2 \quad (21)$$

$$\frac{h [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (22) \quad (22) \quad hC_2 + h^2 - K_e = K_a C_1 - K_a C_2 - K_a h + \frac{K_a K_e}{h}$$

D'où :

$$h^3 + h^2 (C_2 + K_a) - h [K_e + K_a (C_1 - C_2)] - K_a K_e = 0 \quad (***)$$

7.2. Calculs simplifiés des concentrations

– On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

– On suppose que l'acide HA est assez faible pour être considéré comme quasi-entièrement sous forme de molécules HA (K_a petit).

– On suppose que la réaction $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ est totale.

$$\text{D'où :} \quad [\text{A}^-] = C_2$$

$$[\text{HA}] = C_1 - C_2$$

On a affaire au mélange d'un acide faible (HA) et de sa base conjuguée (A^-)

Donc, moyennant les restrictions nécessaires.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1 - C_2} \quad (22')$$

7.3. Utilisation d'une équation plus précise

On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

Le pH étant acide, $h \gg [\text{OH}^-]$ c'est-à-dire $h \gg \frac{K_e}{h}$ ou encore $h^2 \gg K_e$.

$$\text{Donc : } [\text{A}^-] = C_2 + h \quad [\text{HA}] = C_1 - C_2 - h$$

$$\text{D'où : } h C_2 + h^2 = K_a (C_1 - C_2) - K_a h$$

$$\text{Finalement : } \boxed{h^2 + h(C_2 + K_a) - K_a (C_1 - C_2) = 0} \quad (23)$$

Il s'agit d'une équation simplifiée de l'équation (***) dans le cas où K_e est négligeable devant les autres termes et K_e est négligeable devant $K_a (C_1 - C_2)$.

$$\boxed{h = \frac{-(C_2 + K_a) + \sqrt{(C_2 + K_a)^2 + 4 K_a (C_1 - C_2)}}{2}} \quad (23')$$

8. RÉCAPITULATIF : DÉMARCHE À EFFECTUER POUR CALCULER UN pH

8.1. Acide faible seul

$$h = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C_1}}{2} \quad (7') \text{ pour } \text{pH} < 6$$

$$\text{Si de plus } C_1 > 10 K_a, \text{ alors } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1) \quad (7'')$$

Exemple 1 : $C_1 = 10^{-2}$ $K_a = 10^{-3}$ ($\text{p}K_a = 3$).

$$\text{Ici } C_1 \geq 10 K_a \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (3 + 2) = 2,5.$$

$\text{pH} < 6$, donc la valeur est correcte. (Par la relation (7') on obtient 2,57).

Exemple 2 : $C_1 = 10^{-4}$ $K_a = 10^{-3}$ ($pK_a = 3$).

Ici $C_1 < 10 K_a$ donc $pH \neq \frac{1}{2} (3 + 4) = 3,5$.

Utilisons la relation (7') :

$$h = \frac{-10^{-3} + \sqrt{10^{-6} + 4 \cdot 10^{-7}}}{2} = 9,2 \cdot 10^{-5}$$

d'où $pH = 4,0$. $pH < 0$ donc la valeur est correcte.

Exemple 3 : $C_1 = 10^{-9}$ $K_a = 10^3$

Ici $C_1 < 10 K_a$.

Utilisons la relation (7') :

$$h = \frac{-10^{-3} + \sqrt{10^{-6} + 4 \cdot 10^{-12}}}{2} = 10^{-9}$$

d'où $pH = 9,0$ $pH > 6$; cette valeur n'est donc pas correcte.

Il est alors nécessaire de résoudre l'équation du 3^e degré ou d'écrire $pH \simeq 7$.

8.2. Base faible seule

$$h = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_a K_e C_2}}{2 C_2} \quad (8') \text{ pour } pH > 8$$

Si de plus $C_2 > 10 K_b$, alors $pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_2)$ (8'')

Exemple 1 : $C_2 = 10^{-2}$ $K_a = 10^{-10} \Rightarrow K_b = 10^{-4}$ et
 $pK_a = 10$.

Ici $C_2 > 10 K_b$ d'où $pH = \frac{1}{2} (14 + 10 - 2) = 11$

$pH > 8$ donc la valeur est correcte. (Par la relation (8') on obtient 11,0).

Exemple 2 : $C_2 = 10^{-6}$ $K_a = 10^{-10} \Rightarrow K_b = 10^{-4}$.

Ici $C_2 < 10 K_b$, donc $\text{pH} \neq \frac{1}{2} (14 + 10 - 6) = 9,0$.

Utilisons la relation (8') :

$$h = \frac{10^{-14} + \sqrt{10^{-28} + 4 \times 10^{-10} \times 10^{-14} \times 10^{-6}}}{2 \cdot 10^{-6}} = 1,01 \cdot 10^{-8}$$

d'où $\text{pH} = 8,0$ $\text{pH} \geq 8$, donc le résultat est correct.

Exemple 3 : $C_2 = 10^{-8}$ $K_a = 10^{-10} \Rightarrow K_b = 10^{-4}$

Ici $C_2 < 10 K_b$

Utilisons la relation (8') :

$$h = \frac{10^{-14} + \sqrt{10^{-28} + 4 \times 10^{-20} \times 10^{-14} \times 10^{-8}}}{2 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$$

d'où $\text{pH} = 6,0$ $\text{pH} < 8$ donc la valeur n'est pas correcte.

Il est alors nécessaire de résoudre l'équation du 3^e degré ou d'écrire $\text{pH} \sim 7$.

8.3. Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

$$h = \frac{-(K_a + C_2) + \sqrt{(K_a + C_2)^2 + 4(K_e + K_a C_1)}}{2} \quad (9')$$

(9') est valable pour $K_e K_a$ négligeable devant les autres termes de l'équation (*).

(9') est encore valable si on a à la fois $K_e K_a$ et h^3 négligeables.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1} \quad (9'') \text{ si en plus} \quad \begin{array}{l} C_2 > 10 k_a \\ C_1 K_a > 10 K_e \\ h^3 \text{ négligeable.} \end{array}$$

Exemple 1 : $C_1 = 10^{-2}$ $C_2 = 10^{-2}$ $K_a = 10^{-3} \Rightarrow C_1 K_a = 10^{-5}$

on a $C_2 > 10 K_a$ et $C_1 K_a > 10 K_e$.

Appliquons la relation (9) :

$$pH = pK_a + \log \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = pK_a \quad \rightarrow \quad pH = 3$$

D'où : $h = 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad h^3 = 10^{-9}$

Calculons les termes de l'équation (*) :

$$(K_a + C_2) h^2 = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

$$(K_e + K_a C_1) h = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_e K_a = 10^{-17}$$

h^3 est négligeable devant les deux premiers termes.

$K_e K_a$ est négligeable devant tous les termes.

h^3 et $k_e K_a$ sont négligeables devant tous les termes.

Le résultat est donc correct.

Remarque : l'équation (9') donne $pH = 3,07$.

Exemple 2 : $C_1 = 10^{-3}$ $C_2 = 10^{-3}$ $K_a = 10^{-3} \Rightarrow C_1 K_a = 10^{-6}$.

On n'a pas $C_2 > 10 K_a$.

Donc la relation (9) ne s'applique pas $\left(pK_a + \log \frac{C_2}{C_1} = 3,0 \right)$.

Calculons le pH à l'aide de la relation (9') :

$$h = \frac{-2 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(2 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 10^{-6}}}{2} = 4,1 \cdot 10^{-4} \Rightarrow p = 3,4$$

Calculons les termes de l'équation (*) :

$$(K_a + C_2) h^2 = 3,4 \cdot 10^{-10}$$

$$(K_e + K_a C_1) h = 4,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_e K_a = 10^{-17}$$

h^3 est négligeable devant les deux premiers termes.

$K_e K_a$ est négligeable devant tous les termes.

h^3 et $K_e K_a$ sont négligeables devant tous les termes.

Le résultat est donc correct.

Exemple 3 : $C_1 = 10^{-6}$ $C_2 = 10^{-1}$ $K_a = 10^{-3} \Rightarrow C_1 K_a = 10^{-8}$.

$$C_2 > 10 K_a \quad C_2 K_a > 10 K_a$$

Appliquons la relation (9) :

$$pH = 3 + \log 10^5 = 8,0.$$

$$\text{D'où :} \quad h = 10^{-8} \Rightarrow h^3 = 10^{-24}$$

$$(K_a + C_2) h^2 = 10^{-17}$$

$$(K_e + K_a C_1) h = 10^{-16}$$

$$K_e K_a = 10^{-17}$$

$K_e K_a$ n'est pas négligeable devant les autres termes de l'équation (*). Le résultat est donc faux.

Appliquons la relation (9') ; le calcul donne $pH = 8,0$.

La relation (9) donne un résultat correct par rapport à la relation (9') car les conditions d'approximation sont vérifiées. Mais cette dernière relation étant fautive, le résultat est faux.

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation du 3^e degré (*).

8.4. Mélange d'un acide fort et d'une base faible

$$h = \frac{K_e + K_a C_1 + \sqrt{(K_e + K_a C_1)^2 + 4 K_a K_e (C_2 - C_1)}}{2 (C_2 + C_1)} \quad (17')$$

(17') est valable pour h^3 négligeable devant les autres termes de l'équation (***) et K_a négligeable devant $C_2 - C_1$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_2 - \frac{C_1}{C_1} \quad (16') \text{ si en plus } C_2 - C_1 > 10 K_a$$

$$C_1 K_a > 10 K_e.$$

$$[\text{B}] = C_2 - C_1 + h - \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{HB}^+] = C_1 - h + \frac{K_e}{h}$$

Exemple 1 :

$$K_a = 10^{-10} \quad C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \quad C_2 = 10^{-1}$$

$$\text{D'où } K_e K_a = 10^{-24} \quad C_2 - C_1 = 8 \cdot 10^{-2}$$

On a :

$$C_1 K_a = 2 \cdot 10^{-2} > 10 K_e$$

$$C_2 - C_1 > 10 K_a$$

Appliquons la relation (16') :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{8 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 10,6$$

$$\text{D'où : } h = 2,5 \cdot 10^{-11} \Rightarrow h^3 = 1,6 \cdot 10^{-32}$$

Calculons les termes de l'équation (*) :

$$h^2 (C_2 - C_1 + K_a) = 5,0 \cdot 10^{-23}$$

$$h (K_e + K_a C_1) = 5,0 \cdot 10^{-23}$$

$$K_e K_a = 10^{-24}$$

h^3 est négligeable. Le résultat est donc correct.

$$[\text{BH}^+] = 2.10^{-2} + \frac{10^{-14}}{2,5.10^{-11}} - 2,5.10^{-11} = 2,04.10^{-2} \simeq C_1.$$

$$[\text{B}^-] = 8.10^{-2} - \frac{10^{-14}}{2,5.10^{-11}} + 2,5.10^{-11} = 7,96.10^{-2} \simeq C_2.$$

Exemple 2 : $K_a = 10^{-10}$ $C_1 = 2.10^{-4}$ $C_2 = 10^{-3}$.

D'où $C_2 - C_1 = 8.10^{-4}$.

On a $C_1 K_a = 2.10^{-14} < 10 K_e$ et $C_2 - C_1 > 10 K_a$.

La relation (16') n'est donc pas applicable.

Le résultat serait $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{8.10^{-3}}{2.10^{-1}} = 10,6$.

Utilisons la relation (17') :

$$h = \frac{10^{-14} + 2.10^{-14} + \sqrt{(10^{-14} + 2.10^{-14})^2 + 4.10^{-24} \times 8.10^{-3}}}{2(8.10^{-4})} = 1,3.10^{-10}$$

$\Rightarrow \text{pH} = 9,9$.

$$h^3 = 2,3.10^{-30}$$

$$h^2 (C_2 - C_1 K_a) = 1,4.10^{-23}$$

$$h (K_e + K_a C_1) = 4,0.10^{-24}$$

$$K_e K_a = 10^{-24}.$$

h^3 est négligeable, le résultat est donc correct.

$$[\text{BH}^+] = 2.10^{-4} + \frac{10^{-14}}{1,3.10^{-10}} - 1,3.10^{-10} = 2,77.10^{-4} > C_1$$

$$[B^-] = 8.10^{-4} - \frac{10^{-14}}{1,3.10^{-10}} + 1,3.10^{-10} = 7,23.10^{-4} < C_2$$

Exemple 3 : $K_a = 10^{-10}$ $C_1 = 9,9.10^{-2}$ $C_2 = 10^{-1}$

D'où : $C_2 - C_1 = 10^{-3}$

$$C_1 K_a = 9,9.10^{-12} > 10 K_e$$

$$C_2 - C_1 > 10 K_a.$$

Appliquons la relation (16') :

$$pH = pK_a + \log \frac{10^{-3}}{9,9.10^{-2}} = 8,0$$

D'où : $h^3 = 10^{-24}$ or $K_e K_a = 10^{-24}$.

h^3 n'est pas négligeable. Le résultat est donc faux, même si l'on utilise la relation (17').

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation (**).

8.5. Mélange d'un acide faible et d'une base forte

$$h = \frac{-(C_2 + K_a) + \sqrt{(C_2 + K_a)^2 + 4 K_a(C_1 - C_2)}}{2} \quad (23')$$

(23') est valable pour $K_e K_a$ négligeable devant les autres termes de l'équation (***) et K_e négligeable devant $K_a(C_1 - C_2)$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1} - C_2 \quad (22') \text{ si en plus}$$

$$C_2 > 10 K_a \quad \text{et} \quad (C_1 - C_2) K_a > 10 K_e.$$

$$[A^-] = C_2 + h - \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{HA}] = C_1 - C_2 - h + \frac{K_e}{h}$$

Exemple 1 : $K_a = 10^{-4}$ $C_1 = 10^{-1}$ $C_2 = 2.10^{-2}$
 $\Rightarrow K_e K_a = 10^{-18}$ $C_1 - C_2 = 8.10^{-2}$

$$C_2 > 10 K_a \text{ et } (C_1 - C_2) K_a > 10 K_e.$$

Appliquons la relation (22') :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{2.10^{-2}}{8.10^{-2}} = 3,4$$

$$\text{D'où : } H = 4.10^{-4} \quad \Rightarrow$$

$$h^3 = 6,4.10^{-11}$$

$$H^2 (C_2 + K_a) = 3,2.10^{-9}$$

$$h [K_e + K_a (C_1 - C_2)] = 3,2.10^{-9}$$

$K_e K_a$ est négligeable. Le résultat est donc correct.

$$[\text{A}^-] = 2.10^{-2} + 4.10^{-4} - \frac{10^{-14}}{4.10^{-4}} = 2,04.10^{-2} \simeq C_2$$

$$[\text{HA}] = 8.10^{-2} - 4.10^{-4} + \frac{10^{-14}}{4.10^{-4}} = 7,96.10^{-2} \simeq C_1 - C_2$$

Exemple 2 : $K_a = 10^{-4}$ $C_1 = 10^{-3}$ $C_2 = 2.10^{-4}$ \Rightarrow
 $K_e K_a = 10^{-18}$ $C_1 - C_2 = 8.10^{-4}$

$$C_2 < 10 K_a \quad \text{et} \quad (C_1 - C_2) K_a > 10 K_e.$$

La relation (22') n'est donc pas applicable.

$$\text{Le résultat serait } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{2.10^{-4}}{8.10^{-4}} = 3,4.$$

Utilisons la relation (23') :

$$h = \frac{-(2.10^{-4} + 10^{-4}) + \sqrt{(2.10^{-4} + 10^{-4})^2 + 4.10^{-4} \times 8.10^{-4}}}{2} = 1,7.10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,8.$$

$$\text{D'où :} \quad h^3 = 4,9.10^{-12}$$

$$h^2 (C_2 + K_a) = 8,7.10^{-12}$$

$$h (K_e + K_a (C_1 - C_2)) = 1,4.10^{-11}$$

$K_e K_a$ est négligeable, le résultat est donc correct.

$$[A^-] = 2.10^{-4} + 1,7.10^{-4} - \frac{10^{-14}}{1,7.10^{-4}} = 3,7.10^{-4} > C_2$$

$$[HA] = 8.10^{-4} - 1,7.10^{-4} + \frac{10^{-14}}{1,7.10^{-4}} = 6,3.10^{-4} < C_1$$

$$\text{Exemple 3 : } K_a = 10^{-4} \quad C_1 = 10^{-1} \quad C_2 = 9,9.10^{-2} \quad \Rightarrow$$

$$K_e K_a = 10^{-18} \quad C_1 - C_2 = 10^{-3}$$

$$C_2 > 10 K_a \quad \text{et} \quad (C_1 - C_2) K_a > 10 K_e.$$

Appliquons la relation (22') :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{9,9.10^{-2}}{10^{-3}} = 6,0$$

$$\text{D'où :} \quad h = 1,0.10^{-6} \quad h^3 = 10^{-18}$$

$K_e K_a$ n'est pas négligeable. Le résultat est donc faux, môme si l'on utilise la relation (23').

Il est ici nécessaire de résoudre l'équation (***) .