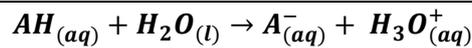


Calcul de pH de solutions de monoacide ou de monobase

1) Solution d'un monoacide fort :

Soit un monoacide fort noté AH (par exemple HCl) de base conjuguée A^- de concentration molaire initiale c_A et de volume V . La réaction de dissociation de cet acide dans de l'eau distillée est totale et s'écrit :



Faisons un tableau d'avancement de cette réaction :

Etat initial	0	$c_A V$	excès	0	$10^{-7} V$ (négligeable)
Etat en cours	x	$c_A V - x$		x	x

La réaction étant totale et l'eau en excès, c'est l'acide qui est le réactif limitant et l'avancement final est $x_{max} = c_A V$. Ainsi, à l'équilibre :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{eq} = \frac{x_{max}}{V} = c_A$$

Et :

$$pH = -\log([H_3O^+_{(aq)}]^{eq}) = -\log(c_A)$$

Exemple : On dissout 0,0500 mol de chlorure d'hydrogène dans 400 mL d'eau distillée. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue :

Réponse : La concentration molaire initiale (molarité de la solution) est :

$$c_A = \frac{0,0500}{400 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

On en déduit le pH

$$pH = -\log(1,25 \times 10^{-1}) = 0,90$$

2) Solution d'une monobase forte

Soit une monobase forte comme $NaOH$ d'acide conjugué H_2O de concentration molaire initiale c_B et de volume V . La réaction de cette base dans de l'eau distillée est totale et s'écrit :



Faisons un tableau d'avancement de cette réaction :

Etat initial	0	$c_B V$	spectateur	$10^{-7} V$ (négligeable)
Etat en cours	x	$c_B V - x$		x

La réaction étant totale et l'eau en excès, c'est la base qui est le réactif limitant et l'avancement final est $x_{max} = c_B V$. Ainsi, à l'équilibre :

$$[HO_{(aq)}^-]^{eq} = \frac{x_{max}}{V} = c_B$$

Et :

$$pOH = -\log([HO_{(aq)}^-]^{eq}) = -\log(c_B)$$

$$pH = pK_e - pOH = 14 + \log(c_B) \text{ (à } 25^\circ\text{C, 1atm)}$$

Exemple : On dissout 0,0500 mol d'hydroxyde de sodium dans 400 mL d'eau distillée. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue :

Réponse : La concentration molaire initiale (molarité de la solution) est :

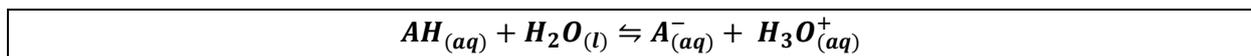
$$c_B = \frac{0,0500}{400 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

On en déduit le pH à 25°C , 1atm :

$$pH = 14 + \log(1,25 \times 10^{-1}) = 13,1$$

3) Solution d'un monoacide faible

Soit un monoacide faible noté AH (par exemple $CH_3 - COOH$) de base conjuguée A^- de concentration molaire initiale c_A et de volume V . La réaction de dissociation de cet acide dans de l'eau distillée conduit à un équilibre et s'écrit :



Faisons un tableau d'avancement de cette réaction :

Etat initial	0	$c_A V$	excès	0	$10^{-7} V$ (négligeable)
Etat en cours	x	$c_A V - x$		x	x

La réaction conduisant à un équilibre, l'avancement final x_f est obtenu par la relation associée à la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_A = \frac{[A_{(aq)}^-]^{eq} [H_3O_{(aq)}^+]^{eq}}{AH_{(aq)}} = \frac{\frac{x_f}{V} \frac{x_f}{V}}{\frac{c_A V - x_f}{V}}$$

Soit en notant :

$$\frac{x_f}{V} = [H_3O_{(aq)}^+]^{eq} = h$$

$$K_A = \frac{h^2}{c_A - h}$$

Or pour un monoacide faible h peut être négligé devant c_A . Ainsi, de façon approchée :

$$h^2 = c_A K_A$$

Soit en prenant l'opposé du logarithme décimal :

$$-2 \log(h) = -\log(K_A) - \log(c_A)$$

D'où :

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log(c_A))}$$

Remarque : On peut préciser les conditions de validité de cette formule approchée en résolvant l'équation du second degré :

$$h^2 = K_A (c_A - h)$$

$$h^2 + K_A h - K_A c_A$$

dont la solution positive est :

$$h = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 K_A c_A}}{2} = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 K_A c_A}}{2}$$

si K_A est très petit devant c_A (plus de 100 fois plus petit) alors on peut écrire :

$$\sqrt{K_A^2 + 4 K_A c_A} \approx \sqrt{4 K_A c_A} = 2 \sqrt{K_A c_A}$$

Et :

$$h \approx \frac{-K_A + 2 \sqrt{K_A c_A}}{2} = \frac{-\sqrt{K_A K_A} + 2 \sqrt{K_A c_A}}{2} \approx \frac{2 \sqrt{K_A c_A}}{2} = \sqrt{K_A c_A}$$

on retrouve l'approximation précédente

Exemple : On dissout 0,0500 mol d'acide éthanóique dans 400 mL d'eau distillée. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue :

Réponse : La concentration molaire initiale (molarité de la solution) est :

$$c_A = \frac{0,0500}{400 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

Le pK_A du couple acide éthanóique, ion éthanóate est 4,8

On en déduit le pH

$$pH = \frac{1}{2}(4,8 - \log(1,25 \times 10^{-1})) = 2,90$$

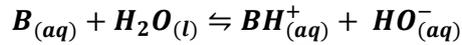
Le taux de dissociation de l'acide peut se calculer :

$$\tau = \frac{[CH_3-COO^-]_{(aq)}^{eq}}{c_A} = \frac{[H_3O^+]_{(aq)}^{eq}}{c_A} = \frac{10^{-2,90}}{1,25 \times 10^{-1}} = 0,010 = 1,0 \%$$

Cela justifie pleinement le qualificatif d'acide faible

4) Solution d'une monobase faible

Soit une monobase faible noté B (par exemple NH_3) de base conjuguée BH^+ de concentration molaire initiale c_B et de volume V . La réaction de cette base dans de l'eau distillée conduit à un équilibre et s'écrit :



Faisons un tableau d'avancement de cette réaction :

Etat initial	0	$c_B V$	excès	0	$10^{-7} V$ (négligeable)
Etat en cours	x	$c_B V - x$		x	x

La réaction conduisant à un équilibre, l'avancement final x_f est obtenu par la relation associée à la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_B = \frac{[BH^+_{(aq)}]^{eq} [HO^-_{(aq)}]^{eq}}{B_{(aq)}} = \frac{\frac{x_f}{V} \frac{x_f}{V}}{\frac{c_B V - x_f}{V}}$$

Soit en notant :

$$\frac{x_f}{V} = [HO^-_{(aq)}]^{eq} = oh$$

$$K_B = \frac{oh^2}{c_B - oh}$$

Or pour une monobase faible oh peut être négligé devant c_B . Ainsi, de façon approchée :

$$oh^2 = c_B K_B$$

Soit en prenant l'opposé du logarithme décimal :

$$-2 \log(oh) = -\log(K_B) - \log(c_B)$$

D'où :

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log(c_B))$$

Où :

$$pK_B = 14 - pK_A \text{ (à } 25^\circ\text{C, 1 atm)}$$

Ainsi :

$$pH = 14 - pOH \text{ (à } 25^\circ\text{C, 1 atm)}$$

Vailidité : K_B est très petit devant c_B (plus de 100 fois plus petit)

Exemple : On dissout 0,0500 mol d'ammoniac dans 400 mL d'eau distillée. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue :

Réponse : La concentration molaire initiale (molarité de la solution) est :

$$c_B = \frac{0,0500}{400 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Le pK_A du couple ion ammonium, ammoniac est 9,2 donc son $pK_B = 14 - 9,2 = 4,8$

On en déduit le pOH

$$pOH = \frac{1}{2} (4,8 - \log(1,25 \times 10^{-1})) = 2,90$$

puis le pH :

$$pH = 14 - 2,90 = 11,1$$

Le taux de réaction de la base peut se calculer :

$$\tau = \frac{[NH_4^+_{(aq)}]^{eq}}{c_B} = \frac{[HO^-_{(aq)}]^{eq}}{c_B} = \frac{10^{-2,90}}{1,25 \times 10^{-1}} = 0,010 = 1,0 \%$$

Cela justifie pleinement le qualificatif de base faible