

Université d'Alger I BenYoucef Benkhedda
 Faculté de Médecine, Département de Pharmacie
 Laboratoire de Chimie Analytique
 Novembre 2015

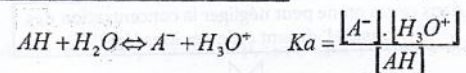
Calculs du pH

A.AMZIANE

I- Expressions du pH des solutions aqueuses

Le calcul du pH des solutions repose sur deux systèmes d'équations :

■ Loi d'action de masse



■ Conservation de matières et de charges

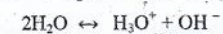
▪ Bilan de masse

▪ Bilan de charge $\sum Z_i C_i = \sum Z_i C_i$

Cations Anions

1- pH d'une solution d'acide fort

Solution d'acide fort (AH, C_A)



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

Bilan de charge : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

pH étant acide ; $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, $C_A = [H_3O^+]$

$$pH = -\log C_A$$

2- pH d'une solution d'acide fort très diluée

Bilan de charge

$$[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \Rightarrow C_A = [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

dans ce cas on ne peut négliger la concentration des ions OH^- devant celle des ions H_3O^+



$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$C_A = [H_3O^+] - [OH^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2 - K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] - K_e = C_A [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 - C_A [H_3O^+] - K_e = 0$$

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

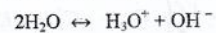
$$[H_3O^+] = \frac{1}{2}(C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e})$$



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

3- pH d'une solution de base forte

Solution d'une base forte (MOH, C_B) :



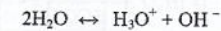
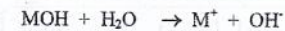
$$\text{Bilan de charge : } [M^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [M^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$\text{pH \u00e9tant basique : } [H_3O^+] \ll [OH^-], C_B = [OH^-]$$

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

$$pH = 14 + \log C_B$$

4- pH d'une solution base forte tr\u00e8s dilu\u00e9e



$$\text{Bilan de charge : } [M^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow C_B = [M^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$[H_3O^+]$ n'est plus n\u00e9gligeable devant $[OH^-]$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ \u00e0 } 25^\circ C \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$C_B = [OH^-] - [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+] = \frac{K_e - [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]}$$

$$K_e - [H_3O^+]^2 = C_B [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 + C_B [H_3O^+] - K_e = 0$$

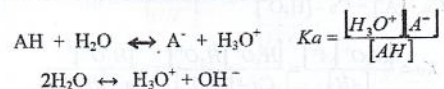
$$\Delta = C_B^2 + 4K_e$$

$$[H_3O^+] = \frac{1}{2}(-C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_e})$$

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

5- pH d'une solution d'acide faible

Solution d'acide faible (AH, C_a)



Bilan de charge : $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$

Bilan de masse : $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$

$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$, la solution est acide $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

La solution est concentrée, l'acide est faiblement dissocié.

$$\Rightarrow [\text{AH}] = C_a$$

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

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_a C_a}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

6- pH d'une solution d'acide faible très dilué

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

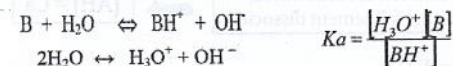
$$\Delta = K_a^2 + 4K_a C_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a})$$

$$\text{pH} = \log 2 - \log(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a})$$

7- pH d'une solution d'une base faible

Solution d'une base faible (B, C_b)



Bilan de charge : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \Rightarrow [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Bilan de masse : $C_b = [\text{BH}^+] + [\text{B}]$

La solution est concentrée, la base est faiblement dissociée.

$$\Rightarrow [\text{B}] = C_b$$

la solution est basique

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

$$\Rightarrow [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\square [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-], [\text{B}] = C_b$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_b]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C_b)}{K_e} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2(C_b)}{K_e}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e K_a}{C_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_b}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_e + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$$

8- pH d'une solution d'une base faible très diluée

la concentration $[\text{BH}^+]$ n'est plus négligée devant C_b .

$$\square [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\square [\text{B}] = C_b - [\text{BH}^+] = C_b - [\text{OH}^-]$$

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C_b - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$$

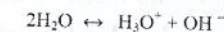
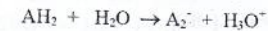
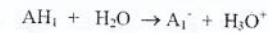
$$\Delta = K_e^2 + 4K_e K_a C_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C_b}}{2C_b}$$

$$pH = \log C_b + \log 2 - \left(K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C_b} \right)$$

9- pH d'une solution d'un mélange d'acides forts

Solution de deux acides forts A_1H et A_2H (C_{A1} , C_{A2})



$$\square \text{ Bilan de masses : } C_{A1} = [A_1^-], C_{A2} = [A_2^-]$$

■ Bilan de charges :

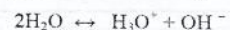
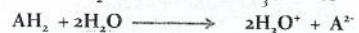
$$[A_1^-] + [A_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [A_1^-] + [A_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{A1} + C_{A2}$$

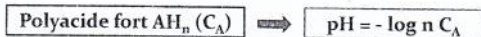
$$pH = -\log (C_{A1} + C_{A2})$$

10- pH d'une solution d'un polyacide fort

Solution d'un diacide fort AH_2 (C_A)

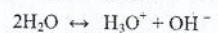
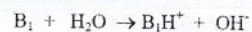


$$\left. \begin{array}{l} [A^{2-}] = C_A \quad 2[A^{2-}] = [H_3O^+] \\ 2[A^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+] \quad [H_3O^+] = 2C_A \end{array} \right\} \text{pH} = -\log 2C_A$$



11- pH d'une solution d'un mélange de bases fortes

Solution de deux bases fortes B_1 et B_2 (C_{B1} , C_{B2})



• Bilan de masses : $C_{B1} = [B_1H^+]$, $C_{B2} = [B_2H^+]$

• Bilan de charges :

$$[B_1H^+] + [B_2H^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [B_1H^+] + [B_2H^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$$

$$[OH^-] = C_{B1} + C_{B2}$$

$$\text{pH} = 14 + \log (C_{B1} + C_{B2})$$

12- pH d'une solution d'une polybase forte

Solution d'une dibase forte B (C_B)

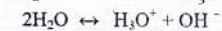
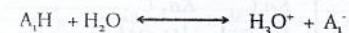


$$\left. \begin{array}{l} [BH_2^{2-}] = C_B \\ [OH^-] = 2[BH_2^{2-}] \end{array} \right\} \text{pH} = 14 + \log 2C_B$$



13- pH d'une solution de mélange de deux acides faibles

Solution de deux acides faibles A_1H et A_2H (C_{a1} , C_{a2})



$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[A_1H]}, \quad Ka_2 = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[A_2H]}$$

Bilans de masse:

$$C_{a1} = [A_1^-] + [A_1H] \Rightarrow [A_1H] = C_{a1} - [A_1^-] \approx C_{a1}$$

$$C_{a2} = [A_2^-] + [A_2H] \Rightarrow [A_2H] = C_{a2} - [A_2^-] \approx C_{a2}$$

Bilan de charge :

$$[A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \Rightarrow [A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[A_1H]} \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[A_2H]} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H_3O^+]}$$

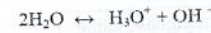
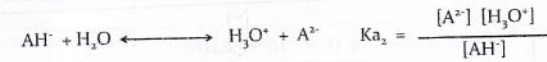
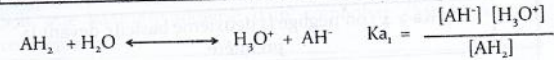
$$[H_3O^+]^2 = K_{a1}C_{a1} + K_{a2}C_{a2}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}C_{a1} + K_{a2}C_{a2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1}C_{a1} + K_{a2}C_{a2})$$

14- pH d'une solution d'un polyacide faible

Solution d'un polyacide faible AH_2 (C_a , pK_{a1} , pK_{a2})



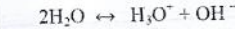
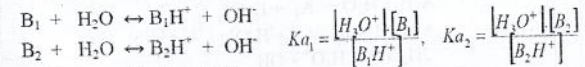
$\Delta pK_a \geq 4$: on néglige la deuxième acidité devant la première.

pH d'un monoacide faible

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C_a)$$

15- pH d'une solution de mélange de deux bases faibles

Solution de deux bases faibles B_1 et B_2 (C_{b1} , C_{b2})



Bilans de masses :

$$C_{b1} = [B_1] + [B_1H^+] \Rightarrow [B_1] = C_{b1} - [B_1H^+] \approx C_{b1}$$

$$C_{b2} = [B_2] + [B_2H^+] \Rightarrow [B_2] = C_{b2} - [B_2H^+] \approx C_{b2}$$

Bilan de charges

$$[B_1H^+] + [B_2H^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [B_1H^+] + [B_2H^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$$

$$[B_1H^+] + [B_2H^+] = [OH^-]$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_{b1}}{K_{a1}} + \frac{C_{b2}}{K_{a2}} \right)$$

16- pH d'une solution d'une polybase faible

$\Delta pK_a \geq 4$: on néglige la deuxième basicité devant la première.

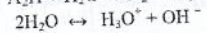
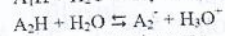
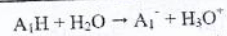
pH d'une monobase faible

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

pKa de la première basicité.

17- pH d'une solution de mélange d'un acide fort et d'un acide faible

Mélange de deux acides : fort A_1H (C_1) et faible A_2H (C_2)



La quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible est négligeable (recul d'ionisation).

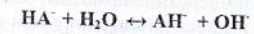
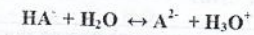
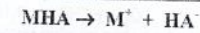
$$[H_3O^+] = C_1 \text{ et } pH = -\log C_1$$

18- pH d'une solution de mélange d'une base forte (C_1) et faible (C_2)

$$pH = 14 + \log(C_1)$$

19- pH d'une solution d'un ampholyte

Soit une solution aqueuse d'un ampholyte (MHA) à une concentration C .



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][AH^-]}{[AH_2]}, \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[AH^-]}$$

Bilan de charge :

$$[M^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [AH^-] + 2[A^{2-}] \Leftrightarrow C + [H_3O^+] = [OH^-] + [AH^-] + [A^{2-}] + [A^{2-}]$$

$$[AH^-] + [A^{2-}] = C + [H_3O^+] - [OH^-] - [A^{2-}] \dots (a)$$

Bilan de masse :

$$C = [M^+] = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}] \dots (b)$$

$$C = [AH_2] + C + [H_3O^+] - [OH^-] - [A^{2-}]$$

$$[AH_2] + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

$$[AH_2] = [A^{2-}]$$

11/01/200

on a

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][AH^-]}{[AH_2]}, \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[AH^-]}$$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+][AH^-]}{[AH_2]} \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[AH^-]} = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

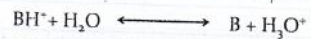
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

20- pH des solutions des sels

Un sel est le produit d'une réaction entre un acide et une base en quantité équivalente.



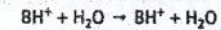
Un sel est un électrolyte fort.



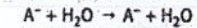
Le pH de la solution du sel dépend de la force des BH^+ et A^-

11/01/2003.

A- Sel d'acide fort AH et de base forte B



acide de force nulle car acide conjugué d'une base forte



base de force nulle car base conjuguée d'un acide fort

$$[BH^+] = [A^-]; [H_3O^+] = [OH^-] \quad pH = 7,00$$

B- Sel d'acide faible aH et de base forte B



■ BH^+ , acide conjugué de la base forte B est un acide de force nulle.

■ a^- , base conjuguée de l'acide faible aH est une base faible.

pH d'une solution de sel d'acide faible et de base forte est celui d'une base faible

C- Sel d'acide fort AH et de base faible b

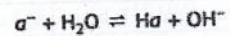
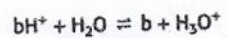
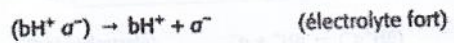


- A^- , base conjuguée de l'acide fort AH est une base de force nulle.
- bH^+ , acide conjugué de la base faible b est un acide faible.



Le pH d'une solution de sel d'acide fort et de base faible est celui d'un acide faible

D- Sel d'acide faible aH et de base faible b



- bH^+ , acide conjugué de la base faible b est un acide faible.
- a^- , base conjuguée de l'acide faible aH est une base faible.

Le pH d'une solution de sel d'acide faible et de base faible est celui d'un mélange d'acide faible et de base faible.

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a\ b/bH^+} + \frac{1}{2} pK_{a\ Ha/a^-}$$