

Formulaire Chimie Analytique : Calculs de pH

SOLUTIONS ACIDES (1 SEUL ACIDE)

Force	Critère de définition	Formule (à redémontrer)
Acide faible	$pC - pK_a < -1.83$	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$
Acide de force moyenne : H_3O^+ pas négligeable devant C	$pC - pK_a \in]-1.83 ; +0.83[$	$pH = -\log \left[\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \right]$
Acide fort	$pC - pK_a > 0.83$	$pH = -\log C$

DÉMONSTRATION

(1) Équilibres dans l'eau

- $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$

(2) Conservation de la matière

$$C = [AH] + [A^-]$$

(3) Électroneutralité

$$[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$$

(4) Approximations

- solution acide : $[HO^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[A^-] = [H_3O^+]$
- si acide moyen : pas d'autre approximation d'où $C = [AH] + [H_3O^+]$
- si acide faible : peu dissocié donc $[A^-] = [H_3O^+]$ est négligeable devant $[AH]$, donc $C \approx [AH]$

(5) Expression du K_a

- Si acide faible :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

$$\Leftrightarrow KaC = [H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{KaC}$$

- Si acide moyen :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$$\Leftrightarrow KaC - Ka[H_3O^+] = [H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow 0 = [H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - KaC$$

(6) Équation du 2nd degré : calcul de la racine positive

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2}$$

SOLUTIONS BASIQUES (1 SEULE BASE)

Force	Critère de définition	Formule (à redémontrer)
Base faible	$pC + pKa - pKe < -1.83$	$pH = \frac{1}{2}(pKe + pKa + \log C)$
Base de force moyenne : HO ⁻ pas négligeable devant C	$pC + pKa - pKe \in]-1.83 ; +0.83[$	$pH = -\log \left[\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4KeKaC}}{2C} \right]$
Base forte	$pC + pKa - pKe > 0.83$	$pH = pKe + \log C$

DÉMONSTRATION

(1) Équilibres dans l'eau

- $BH^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+ \quad Ka = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[BH^+]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad Ke = [H_3O^+] \times [HO^-]$

(2) Conservation de la matière

$$C = [BH^+] + [B]$$

(3) Électroneutralité

$$[HO^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$$

(4) Approximations :

- solution basique : $[H_3O^+] \ll [HO^-]$ donc $[BH^+] = [HO^-]$
- si base moyenne : pas d'autre approximation d'où $C = [B] + [HO^-]$
- si base faible : peu protonée donc $[BH^+] = [HO^-]$ est négligeable devant $[B]$, donc $C \approx [B]$

(5) Expression du Ka

- Si base faible :

$$Ka = \frac{C[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{C[H_3O^+]}{\frac{Ke}{[H_3O^+]}} = \frac{C[H_3O^+]^2}{Ke}$$

$$\Leftrightarrow KaKe = C[H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{KaKe}{C}}$$

- Si base moyenne :

$$Ka = \frac{(C - [HO^-])[H_3O^+]}{[HO^-]} = \frac{(C - \frac{Ke}{[H_3O^+]})[H_3O^+]}{\frac{Ke}{[H_3O^+]}} = \frac{C[H_3O^+] - Ke}{\frac{Ke}{[H_3O^+]}} = \frac{C[H_3O^+]^2 - Ke[H_3O^+]}{Ke}$$

$$\Leftrightarrow KaKe + Ke[H_3O^+] = C[H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow 0 = C[H_3O^+]^2 - Ke[H_3O^+] - KaKe$$

(6) Équation du 2nd degré : calcul de la racine positive

$$[H_3O^+] = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4KaKeC}}{2C}$$

Calcul du pH

- Si base faible :

$$pH = \frac{1}{2}(pKe + pKa + \log C)$$

- Si base moyenne :

$$pH = -\log \left[\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4KeKaC}}{2C} \right]$$

MÉLANGES D'ACIDES - POLYACIDES

- Si $\Delta pKa > 4$: on néglige l'acidité la plus faible, puis le calcul se fait en fonction de la force de l'acide restant (cf. critères de définition)
- Si $\Delta pKa < 4$: il faut prendre en compte toutes les acidités en présence

DÉMONSTRATION POUR UN MÉLANGE D'ACIDES FAIBLES

(1) Équilibres dans l'eau

- $A_1H + H_2O \leftrightarrow A_1^- + H_3O^+$ $Ka1 = \frac{[A_1^-] \times [H_3O^+]}{[A_1H]}$
- $A_2H + H_2O \leftrightarrow A_2^- + H_3O^+$ $Ka2 = \frac{[A_2^-] \times [H_3O^+]}{[A_2H]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^-$ $Ke = [H_3O^+]_{tot} \times [HO^-]$
- $[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2$

(2) Conservation de la matière

$$C1 = [A_1H] + [A_1^-]$$

$$C2 = [A_2H] + [A_2^-]$$

(3) Électroneutralité

$$[A_2^-] + [A_1^-] + [HO^-] = [H_3O^+]_{tot}$$

(4) Approximations

- solution acide : $[HO^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]_{tot}$
- AH1 et AH2 sont des acides faibles : peu dissociés donc
 - $[A_1^-]$ est négligeable devant $[A_1H]$, donc $C1 \approx [A_1H]$
 - $[A_2^-]$ est négligeable devant $[A_2H]$, donc $C2 \approx [A_2H]$

(5) Expression des Ka

- $Ka1 = \frac{[H_3O^+]_1^2}{C1}$
 $\Leftrightarrow KaC1 = [H_3O^+]_1^2$
 $\Leftrightarrow [H_3O^+]_1 = \sqrt{Ka1C1}$
- $Ka2 = \frac{[H_3O^+]_2^2}{C2}$
 $\Leftrightarrow KaC2 = [H_3O^+]_2^2$
 $\Leftrightarrow [H_3O^+]_2 = \sqrt{Ka2C2}$
- $[H_3O^+]_{tot} = \sqrt{Ka1C1} + \sqrt{Ka2C2}$

(6) Calcul du pH

$$pH = \frac{1}{2}(pKa1 - \log C1) + \frac{1}{2}(pKa2 - \log C2)$$

DÉMONSTRATION POUR UN MÉLANGE AC. FAIBLE + AC.MOYEN

(1) Équilibres dans l'eau

- $A_1H + H_2O \leftrightarrow A_1^- + H_3O^+ \quad Ka1 = \frac{[A_1^-] \times [H_3O^+]}{[A_1H]}$
- $A_2H + H_2O \leftrightarrow A_2^- + H_3O^+ \quad Ka2 = \frac{[A_2^-] \times [H_3O^+]}{[A_2H]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad Ke = [H_3O^+]_{tot} \times [HO^-]$
- $[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2$

(2) Conservation de la matière

$$C1 = [A_1H] + [A_1^-]$$

$$C2 = [A_2H] + [A_2^-]$$

(3) Électroneutralité

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

(4) Approximations

- solution acide : $[HO^-] \ll [H_3O^+]$ donc $[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]_{tot}$
- si AH1 acide moyen : pas d'autre approximation d'où $C1 = [A_1H] + [H_3O^+]_1$
- si AH2 acide faible : peu dissocié donc $[A_2^-]$ est négligeable devant $[A_2H]$, donc $C2 \approx [A_2H]$

(5) Expression des Ka

- $Ka2 = \frac{[H_3O^+]^2}{C2}$
 $\Leftrightarrow KaC2 = [H_3O^+]^2$
 $\Leftrightarrow [H_3O^+]^2 = \sqrt{Ka2C2}$

- $Ka1 = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]_1}$
 $\Leftrightarrow Ka1C1 - Ka1[H_3O^+]_1 = [H_3O^+]_1^2$
 $\Leftrightarrow 0 = [H_3O^+]_1^2 + Ka1[H_3O^+]_1 - Ka1C1$

(6) Équation du 2nd degré : calcul de la racine positive

$$[H_3O^+]_1 = \frac{-Ka1 + \sqrt{Ka1^2 + 4Ka1C1}}{2}$$

(7) Calcul du pH

$$[H_3O^+]_{tot} = \sqrt{Ka2C2} + \frac{-Ka1 + \sqrt{Ka1^2 + 4Ka1C1}}{2}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pKa2 - \log C2) - \log \left[\frac{-Ka1 + \sqrt{Ka1^2 + 4Ka1C1}}{2} \right]$$

(1) Équilibres dans l'eau

- $B1H^+ + H_2O \leftrightarrow B1 + H_3O^+ \quad Ka1 = \frac{[B1] \times [H3O^+]}{[B1H^+]}$
- $B2H^+ + H_2O \leftrightarrow B2 + H_3O^+ \quad Ka2 = \frac{[B2] \times [H3O^+]}{[B2H^+]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad Ke = [H3O^+]_{tot} \times [HO^-]$

(2) Conservation de la matière

$$C_1 = [B1H^+] + [B1]$$

$$C_2 = [B2H^+] + [B2]$$

(3) Électroneutralité

$$[HO^-]_{tot} = [H_3O^+]_{tot} + [B2H^+] + [B1H^+]$$

(4) Approximations

- solution basique : $[H_3O^+] \ll [HO^-]$ donc $[B1] + [B2] = [HO^-]_{tot}$
- B1 et B2 sont des bases faibles : peu protonées donc
 - $[B1H^+]$ est négligeable devant $[B1]$, donc $C_1 \approx [B1]$
 - $[B2H^+]$ est négligeable devant $[B2]$, donc $C_2 \approx [B2]$

(5) Expression des Ka

- $Ka1 = \frac{C_1[H3O^+]_1}{[HO^-]_1} = \frac{C_1[H3O^+]_1}{\frac{Ke}{[H3O^+]_1}} = \frac{C_1[H3O^+]_1^2}{Ke}$
 $\Leftrightarrow \frac{Ka1Ke}{C_1} = [H3O^+]_1^2$
 $\Leftrightarrow [H3O^+]_1 = \sqrt{\frac{Ka1Ke}{C_1}}$
- $Ka2 = \frac{C_2[H3O^+]_2}{[HO^-]_2} = \frac{C_2[H3O^+]_2}{\frac{Ke}{[H3O^+]_2}} = \frac{C_2[H3O^+]_2^2}{Ke}$
 $\Leftrightarrow \frac{Ka2Ke}{C_2} = [H3O^+]_2^2$
 $\Leftrightarrow [H3O^+]_2 = \sqrt{\frac{Ka2Ke}{C_2}}$
- $[H_3O^+]_{tot} = \sqrt{\frac{Ka1Ke}{C_1}} + \sqrt{\frac{Ka2Ke}{C_2}}$

(6) Calcul du pH

$$pH = \frac{1}{2}(pKe + pKa1 + \log C_1) + \frac{1}{2}(pKe + pKa2 + \log C_2)$$

DÉMONSTRATION POUR UN MÉLANGE BASE FAIBLE + BASE MOYENNE

(1) Équilibres dans l'eau

- $B1H^+ + H_2O \leftrightarrow B1 + H_3O^+ \quad Ka1 = \frac{[B1] \times [H3O^+]}{[B1H^+]}$
- $B2H^+ + H_2O \leftrightarrow B2 + H_3O^+ \quad Ka2 = \frac{[B2] \times [H3O^+]}{[B2H^+]}$
- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \quad Ke = [H3O^+]_{tot} \times [HO^-]$
- $[H_3O^+]_{tot} = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2$

(2) Conservation de la matière

$$C1 = [B1H^+] + [B1]$$

$$C2 = [B2H^+] + [B2]$$

(3) Électroneutralité

- $[HO^-] = [H_3O^+] + [B1H^+] + [B2H^+]$

(4) Approximations

- solution basique : $[H_3O^+] \ll [HO^-]$ donc $[B1] + [B2] = [HO^-]_{tot}$
- B1 est une base faible : peu protonée donc $[B1H^+]$ est négligeable devant $[B1]$, donc $C1 \approx [B1]$
- B2 est une base moyenne : pas d'autre approximation d'où $C2 = [B2H] + [HO^-]_2$

(5) Expression des Ka

$$Ka2 = \frac{(C - [HO^-]_2)[H3O^+]_2}{[HO^-]_2} = \frac{(C - \frac{Ke}{[H3O^+]_2})[H3O^+]_2}{\frac{Ke}{[H3O^+]_2}} = \frac{C[H3O^+]_2 - Ke}{\frac{Ke}{[H3O^+]_2}} = \frac{C[H3O^+]_2^2 - Ke[H3O^+]_2}{Ke}$$

$$\Leftrightarrow Ka2Ke = C[H3O^+]_2^2 + Ke[H3O^+]_2$$

$$\Leftrightarrow 0 = C[H3O^+]_2^2 - Ke[H3O^+]_2 - Ka2Ke$$

$$Ka1 = \frac{C1[H3O^+]_1}{[HO^-]_1} = \frac{C1[H3O^+]_1}{\frac{Ke}{[H3O^+]_1}} = \frac{C1[H3O^+]_1^2}{Ke}$$

$$\Leftrightarrow \frac{Ka1Ke}{C1} = [H3O^+]_1^2$$

$$\Leftrightarrow [H3O^+]_1 = \sqrt{\frac{Ka1Ke}{C1}}$$

(6) Équation du 2nd degré : calcul de la racine positive

$$[H3O^+]_2 = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4Ka2KeC2}}{2xC2}$$

(7) Calcul du pH

$$[H_3O^+]_{tot} = \sqrt{\frac{Ka1Ke}{C1}} + \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4Ka2KeC2}}{2xC2}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKe + pKa1 + \log C1) - \log \left[\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4Ka2KeC2}}{2xC2} \right]$$