

Formules de pH des solutions diluées

Janvier 2018



Table des matières

0. Introduction	5
0.1 Les approximations	5
1. Taux d'ionisation.....	5
2. Acides forts	7
Conclusion.....	8
3. Monoacides faibles.....	8
Discussion	9
Conclusion.....	13
4. Bases fortes	13
Conclusion.....	14
5. Bases faibles	15
Discussion	15
Conclusion.....	19
6. Mélanges tampons	19
Discussion	20
Conclusion.....	22
7. Mélanges équimolaires d'acide et de base faibles.....	22
Conclusion.....	23
8. Mélanges d'acides faibles.	24
Discussion	25
Comparaison des formules	26
Conclusion.....	29
9. Exemples et cas particuliers.	29
9.1 pH d'une solution de nitrate d'aluminium	29
9.2 pH d'une solution de sulfure d'ammonium.....	29
9.3 pH d'une solution de chromate d'ammonium.....	30
9.4 pH d'une solution de carbonate de sodium	31
10. Calcul précis du pH	32
10.1 Activité chimique	32
10.2 Calcul précis du pH	34
Annexe :	37
A.1 Diagramme de prédominance.....	37
A.2 Les pH négatifs.....	41
A.3 Résumé des formules.....	44
A.4 Tableau des pK_a	47

0. Introduction

La définition du pH se trouve dans tous les livres de chimie générale. Nous n'y reviendrons pas. Nous considérons dans ce qui suit principalement les cas où les concentrations sont relativement faibles (≤ 0.01 mol/l) (Certains admettent la limite de 0.1 mol/l). Les formules obtenues ne permettent de calculer le pH que de façon approximative, en particulier pour des concentrations supérieures à 0.01 mol/l. Si on cherche une certaine précision et/ou pour les concentrations supérieures à 0.01 une mol/l, il convient de tenir compte des activités et non plus des concentrations. Il faut garder à l'esprit qu'une précision sur le pH supérieure à 0.01 est illusoire en pratique.

0.1 Les approximations

Il est assez courant et souvent utile de faire des approximations et des hypothèses simplificatrices

- On néglige en générale un composé si sa concentration est au moins 10 fois plus faible que la concentration d'un autre composé.
- L'autoprotolyse de n'intervient que pour les très faibles concentrations. On néglige donc l'autoprotolyse pour un acide si le pH est à 6 et pour une base si le pH est supérieur à 7.
- Si plusieurs réactions sont possibles, on retiendra la réaction dont la constante d'équilibre est la plus grande (au moins 1000 fois) que les autres. Sinon, il faudra considérer les réactions comme simultanées. Pour rappel, lorsque la constante d'équilibre K d'une réaction est
 - Supérieur à 10^3 , la réaction est totale vers la droite (les produits). $K = 10^3$ correspond à un taux de conversion de 99.9%, $K = 10^4$ correspond à un taux de 99.99%
 - Inférieur à 10^{-3} , la réaction est totale vers la gauche (les réactifs)
 - Si elle est comprise entre 10^{-3} et 10^3 , la réaction est équilibrée. Dans ce cas un tableau d'avancement de la réaction est souvent utile.

1. Taux d'ionisation

Le coefficient d'ionisation est défini comme la fraction de molécules dissociées.

$$\alpha = \frac{n_{diss}}{n} = \frac{C_{diss}}{C} \quad (1.1)$$

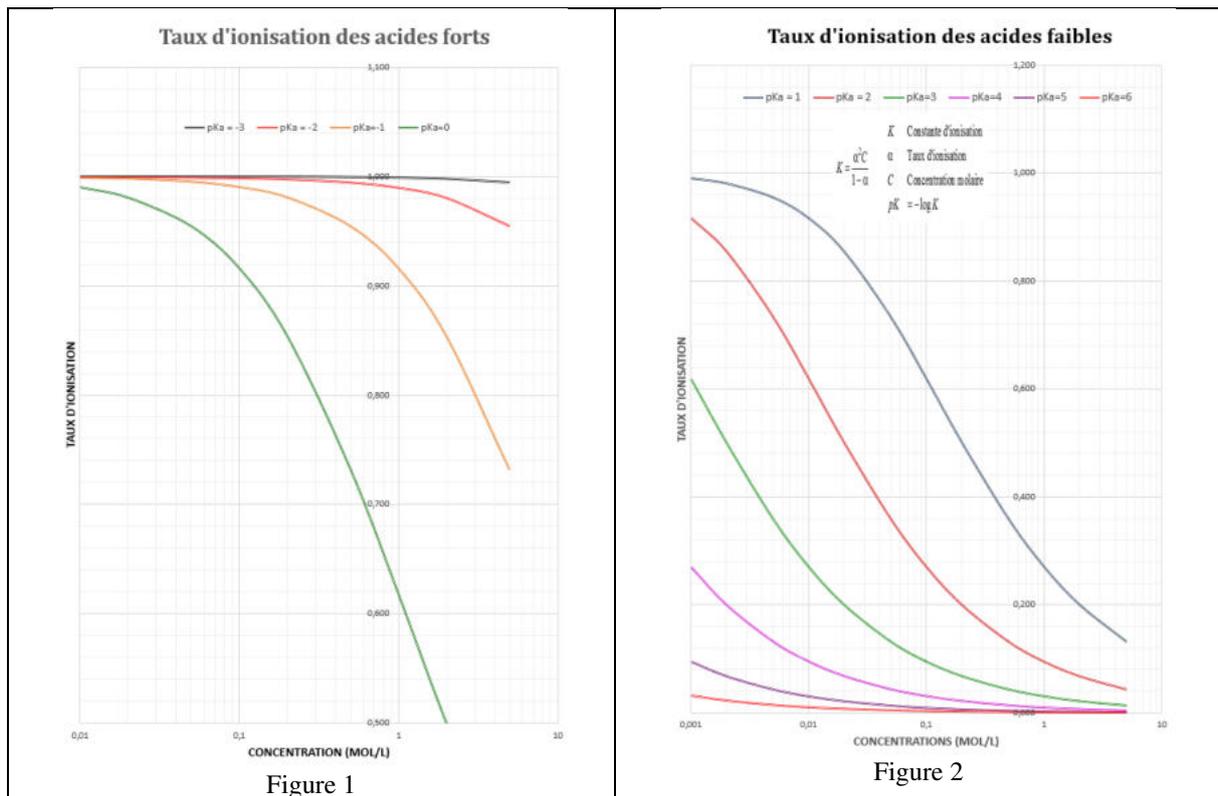
La relation d'Ostwald établit l'interdépendance entre la constante d'ionisation (K), le coefficient d'ionisation (α) et la concentration totale de l'électrolyte (C).

Soit la dissociation : $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$ avec $K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]}$ (1.2).

On a : $[M^+] = [X^-] = C_{diss} = \alpha C \Rightarrow [MX] = C - C_{diss} = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$

On remplace dans (2) : $K = \frac{\alpha C \times \alpha C}{C(1 - \alpha)} \Rightarrow K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ (1.3).

On utilisera K_a pour un acide et K_b pour une base.



Les graphiques ci-dessus (Figure 1 et 2) donnent les coefficients d'ionisation pour différentes valeurs de K et de C . On constate que pour l'acide nitrique ($pKa = -2$), $\alpha = 99\%$ pour $C = 1 \text{ mol/l}$. A fortiori, les coefficients pour l'acide sulfurique ($pKa = -4$), le chlorure d'hydrogène, ($pKa = -6$), le bromure d'hydrogène ($pKa = -8$), l'acide perchlorique ($pKa = -8.6$), et l'iodure d'hydrogène ($pKa = -10$) seront supérieures à 99%. En d'autres termes, les acides forts sont considérés comme totalement dissociés en solution aqueuse.

Critère

Un acide est considéré comme fort, donc totalement dissocié ($\alpha > 90\%$) si :

$$\frac{C_a}{K_a} \leq 0.1 \text{ ou } -\log C_a \geq pKa + 1 \quad (1.4)$$

Pour les acides faibles, la situation est plus complexe. En première approximation, on peut considérer que $\alpha < 10\%$, si $\frac{C_a}{K_a} \geq 100$ ou $-\log C_a \leq pKa - 2$.

Critère

Un acide est considéré comme faible,

- Et faiblement ionisé ($\alpha < 10\%$) si :

$$\frac{C_a}{K_a} \geq 100 \text{ ou } -\log C_a \leq pKa - 2 \quad (1.5)$$

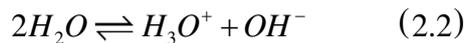
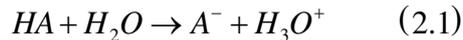
- **Et fortement ionisé (10% > α < 90%) si :**

$$0.1 \leq \frac{C_a}{K_a} \leq 100 \text{ ou } pKa - 2 \leq -\log C_a \leq pKa + 1 \quad (1.6)$$

Les mêmes critères sont applicables aux bases. (On parle alors de base protonée) Il suffit de remplacer K_a par K_b et pKa par pKb .

2. Acides forts

Soit un acide fort. On a les réactions :



Posons $h = [H_3O^+]$ et $C_a = [HA]$ la concentration totale en acide. On se propose d'établir les formules de pH en fonction de la concentration C_a .

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (2.1):} \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]_{nd}} \quad (2.3)$$

avec $[HA]_{nd}$ = acide non dissocié

$$\text{Equilibre de (2.2):} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (2.4)$$

$$\text{Equilibre des charges :} \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (2.5)$$

$$\text{Bilan des masses :} \quad C_a = [HA]_{nd} + [A^-] \quad (2.6)$$

Pour un acide fort, on peut considérer que la concentration en acide non dissocié est très faible : $C_a = [A^-]$.

$$\text{De (2.5), on tire :} \quad [OH^-] = h - C_a$$

$$\text{On remplace dans (2.4) :} \quad K_e = h(h - C_a) = h^2 - C_a \cdot h$$

On obtient alors une équation du second degré, dont la solution est :

$$h = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} \Rightarrow pH = -\log h \quad (2.7)$$

Si on néglige K_e par rapport à C_a , on retrouve l'équation classique :

$$pH = -\log C_a \quad (2.8)$$

La figure 3 compare les deux formules (2.8) et (2.9). On voit qu'en dessous d'une concentration de 10^{-6} mol/l la formule (2.8) n'est plus valable. Par exemple pour $C_a = 10^{-8}$ mol/l, on obtient un pH de 8, c'est-à-dire un pH basique. Par contre, on voit bien que la formule (2.7) tend bien de façon asymptotique vers un pH neutre de 7, ce qui est logique.

Acides forts - Comparaison des formules

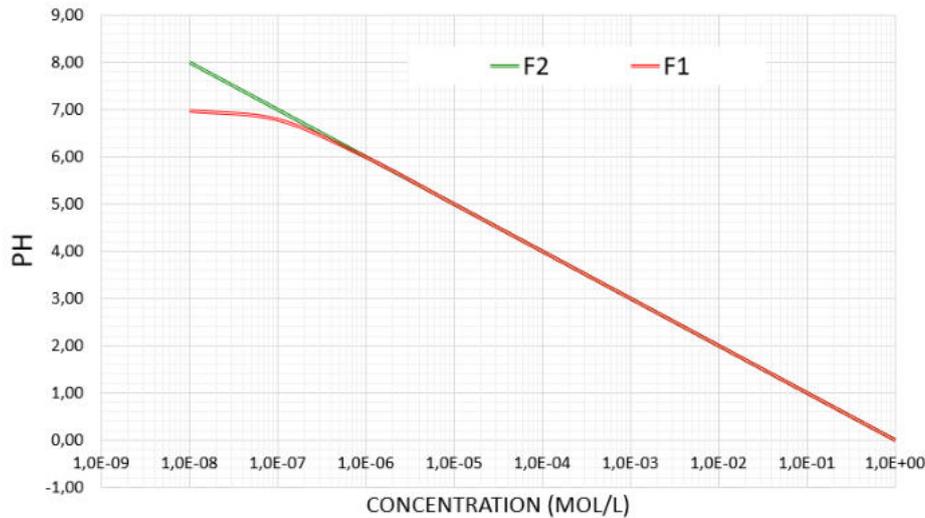


Figure 3

Conclusion

Pour calculer le pH d'un acide fort ($pKa \leq 0$), on utilise les formules suivantes :

$$\text{F1:} \quad pH = -\log C_a \quad \text{si } C_a > 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{F2:} \quad pH = -\log \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4 \cdot K_e}}{2} \quad \text{si } 10^{-8} < C_a < 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$pH = 7 \quad \text{si } C_a < 10^{-8} \text{ mol/l}$$

avec C_a désigne la concentration totale en acide (mol/l) et $K_e = 10^{-14}$, la constante d'ionisation de l'eau.

3. Monoacides faibles

Un acide faible est un acide qui n'est pas totalement dissocié et donc dont le pKa est positif.

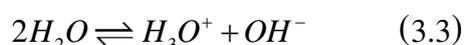
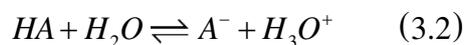
Nous avons pris comme critère : $\frac{C_a}{K_a} \geq 100$ ou $-\log C_a \leq pKa - 2$

Quand α est petit on peut facilement l'estimer par :

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \quad (3.1)$$

Reprenons les équations qui régissent les équilibres.

Soit un acide faible. On a les réactions :



Posons $h = [H_3O^+]$ et $C_a = [HA]$ la concentration totale en acide. On se propose d'établir les formules de pH en fonction de la concentration C_a .

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (3.2):} \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]_{nd}} \quad (3.4)$$

avec $[HA]_{nd} =$ acide non dissocié

$$\text{Equilibre de (3.3):} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (3.5)$$

$$\text{Equilibre des charges :} \quad [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (3.6)$$

$$\text{Bilan des masses :} \quad C_a = [HA]_{nd} + [A^-] \quad (3.7)$$

De (3.5), on tire : $[OH^-] = \frac{K_e}{h}$. On remplace dans (3.6) : $h = \frac{K_e}{h} + [A^-] \Rightarrow [A^-] = h - \frac{K_e}{h}$.

On injecte dans (3.7) : $[HA]_{nd} = C_a - [A^-] = C_a - h + \frac{K_e}{h}$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans (3.4) :

$$K_a = \frac{\left(h - \frac{K_e}{h}\right) \cdot h}{C_a - h + \frac{K_e}{h}} = \frac{(h^2 - K_e)h}{C_a h - h^2 + K_e}$$

$$\Rightarrow h^3 - K_e h = K_a C_a h - K_a h^2 + K_a K_e$$

$$\Rightarrow h^3 + K_a h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \quad (3.8)$$

Discussion

L'équation (3.7) est une équation du troisième degré qui se veut être générale. Nous pouvons la simplifier.

1^{ère} simplification :

Si les concentrations ne sont pas trop petites, on peut souvent négliger l'autoprotolyse de l'eau. L'équation (3.7) devient :

$$h^2 + K_a h - K_a C_a = 0 \Rightarrow h = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

$$\Rightarrow pH = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad (3.9)$$

Nous verrons plus loin une autre forme de cette équation.

2^{ème} simplification – Ionisation faible ($\alpha < 10\%$):

Si le taux ionisation α est faible alors $[A^-] \ll [HA]_{nd}$. Donc de (3.7), on tire $[HA]_{nd} = C_a$

Comme on néglige aussi l'autoprotolyse de l'eau, on a aussi $[OH^-] \ll [A^-]$. Donc de (3.6), on tire $[H_3O^+] = [A^-]$.

On termine en remplaçant dans (3.4) :

$$K_a = \frac{h^2}{C_a} \Rightarrow h = \sqrt{K_a C_a} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a) \quad (3.10)$$

Méthode alternative :

Il est parfois plus facile d'utiliser le taux d'ionisation α .

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{or} \quad [A^-] = [H_3O^+] \quad \text{et} \quad [AH]_{nd} = C_a(1-\alpha)$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{h^2}{C_a(1-\alpha)} \Rightarrow h^2 = K_a C_a (1-\alpha)$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1-\alpha)) \quad (3.11)$$

Si $1-\alpha \approx 1$, on retrouve la formule (3.10).

Les formules (3.9) et (3.11) sont équivalentes et donnent les mêmes valeurs.

Comparaison des formules.

Le tableau suivant reprend les calculs de pH, pour différents acides à différentes concentrations.

F1 désigne la formule simplifiée : $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a)$

F2 désigne la formule : $pH = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$

F3 effectue le calcul de h selon la formule générale :

$$h^3 + K_a h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \quad \text{puis} \quad pH = -\log h$$

Tableau 3.1

Les pH sont calculés avec trois décimales dans le but de comparer les trois formules.
En pratique, la précision se limite à deux décimales.

	pKa	Ka		Concentration (mol/l)						
				1	0,1	0,01	0,001	1,0E-04	1,0E-05	1,0E-06
HIO3	0,80	1,58E-01	F1	0,400	0,900	1,400	1,900	2,400	2,900	3,400
			F2	0,486	1,158	2,025	3,003	4,000	5,000	6,000
			F3	0,486	1,158	2,025	3,003	4,000	5,000	6,000
H2SO3	1,80	1,58E-02	F1	0,900	1,400	1,900	2,400	2,900	3,400	3,900
			F2	0,927	1,486	2,158	3,025	4,003	5,000	6,000
			F3	0,927	1,486	2,158	3,025	4,003	5,000	6,000
HClO2	2,00	1,00E-02	F1	1,000	1,500	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000
			F2	1,022	1,568	2,209	3,038	4,004	5,000	6,000
			F3	1,022	1,568	2,209	2,038	4,004	5,000	6,000
HF	3,20	6,31E-04	F1	1,600	2,100	2,600	3,100	3,600	4,100	4,600
			F2	1,605	2,117	2,654	3,268	4,057	5,007	6,001
			F3	1,605	2,117	2,654	3,268	4,057	5,007	5,996
CH3COOH	4,76	1,74E-05	F1	2,380	2,880	3,380	3,880	4,380	4,880	5,380
			F2	2,381	2,883	3,389	3,909	4,470	5,149	6,023
			F3	2,381	2,883	3,389	3,909	4,470	5,149	6,019

H2S	7,00	1,00E-07	F1	3,500	4,000	4,500	5,000	5,500	6,000	6,500
			F2	3,500	4,000	4,501	5,002	5,507	6,022	6,568
			F3	3,500	4,000	4,501	5,002	5,507	6,019	6,537
NH4+	9,25	5,62E-10	F1	4,625	5,125	5,625	6,125	6,625	7,125	7,625
			F2	4,625	5,125	5,625	6,125	6,626	7,127	7,630
			F3	4,600	5,100	5,600	6,097	6,568	6,987	7,000
H2SIO3	9,70	2,00E-10	F1	4,850	5,350	5,850	6,350	6,850	7,350	7,850
			F2	4,850	5,350	5,850	6,350	6,850	7,351	7,853
			F3	4,85	5,35	5,849	6,339	6,762	6,961	7,000

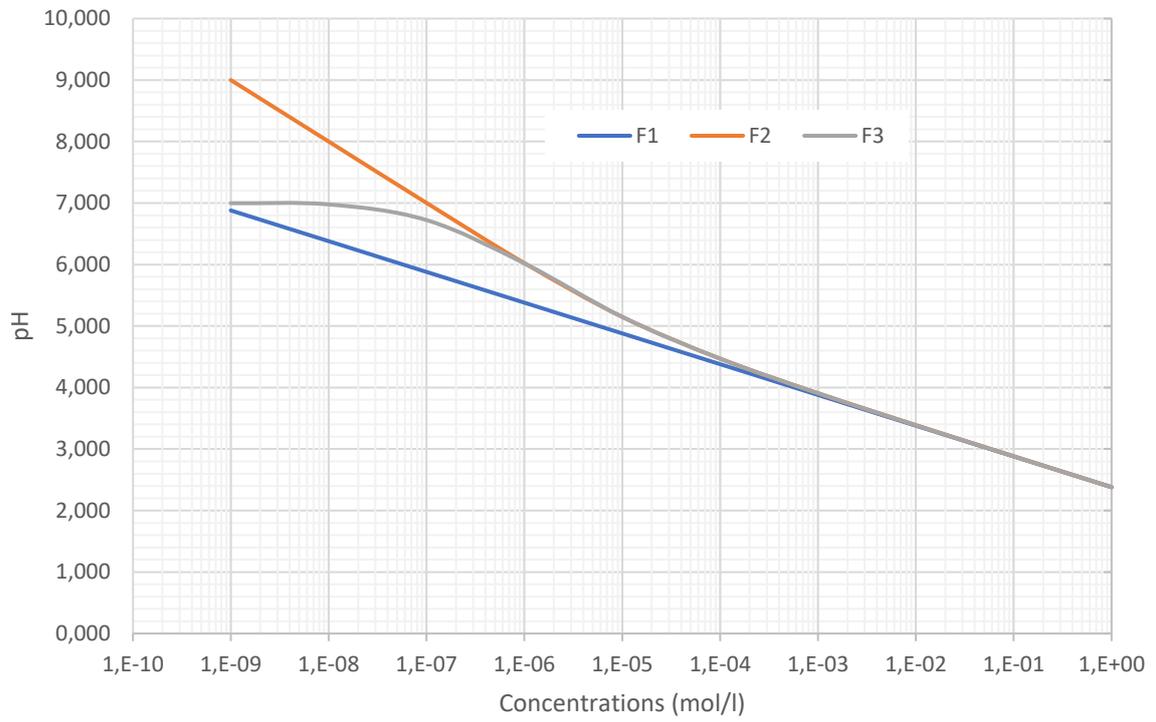
Constatations :

- Les formules F2 et F3 donnent des résultats très proches.
- Comme prévu, F3 donnent des meilleurs résultats pour les très faibles concentrations. Le pH tend asymptotiquement vers 7.
- La formule F1 ne donne pas des bonnes valeurs pour les faibles pK_a et les faibles concentrations ; les valeurs calculées sont trop basses.
- La formule F2 est de loin la plus robuste, et devrait logiquement être privilégiée car relativement simple d'application.
- En fait le choix entre les formules F1 et F2, dépend de la précision que l'on cherche. Pour utiliser la formule F1 :
 - Si on souhaite une erreur absolue maximale de 0.05 sur le pH, alors il faut un α inférieur à 10%, c'est-à-dire un rapport approximatif de $\frac{C_a}{K_a} > 100$.
 - Si on souhaite une erreur absolue maximale de 0.10 sur le pH, alors il faut un α inférieur à 20%, c'est-à-dire un rapport approximatif $\frac{C_a}{K_a} > 25$

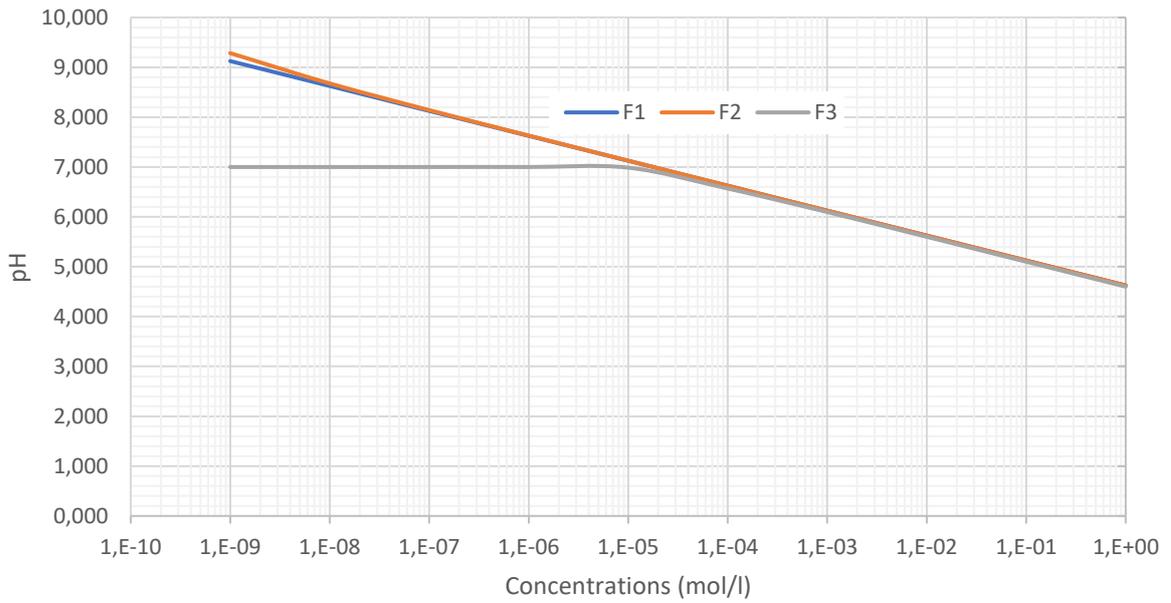
En fonction de ce que l'on souhaite et du rapport C_a / K_a on prendra la formule F1 ou F2.

- Prenons, maintenant, le cas de HIO_3 avec une concentration de 10^{-4} mol/l. Il est facile de calculer que $\alpha = 99.9\%$. Il faut alors considérer la formule des acides forts. Effectivement, $pH = -\log C_a = -\log 10^{-4} = 4$. Ce qui est bien la valeur donnée par F2 et F3. **Autrement dit, quand un acide faible est ionisé à plus de 90%, on utilise la formule des acides forts.**

Comparaison des formules pour le CH₃COOH



Comparaison des formules pour le NH₄⁺



Conclusion

Pour calculer le pH d'un acide faible ($pKa > 0$), on utilise les formules suivantes :

F1: Acide faible peu ionisé ($\alpha \leq 10\%$)

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a) \quad \text{si } \frac{C_a}{K_a} \geq 100$$

F2: Acide faible partiellement ionisé ($10\% < \alpha < 90\%$)

$$pH = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad \text{si } 0.1 \leq \frac{C_a}{K_a} \leq 100$$

ou
$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1 - \alpha))$$

--- Acide faible totalement ionisé ($\alpha > 90\%$)

Il est alors considéré comme un acide fort

$$pH = -\log C_a \quad \text{si } \frac{C_a}{K_a} \leq 0.1$$

--- Si $C_a \leq 10^{-8}$, $pH = 7$

F3 Formule générale

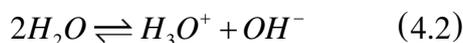
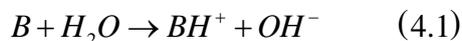
$$h^3 + K_a h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \Rightarrow pH = -\log h$$

avec C_a désigne la concentration totale en acide (mol/l) et $K_e = 10^{-14}$, la constante d'ionisation de l'eau et α le taux d'ionisation donné par la formule d'Ostwald.

4. Bases fortes

Une base est dite forte si elle est totalement protonée. Les figures 1 et 2 restent d'application. Il suffit de remplacer K_a par K_b .

Soit une base forte. On a les réactions :



Posons $h = [H_3O^+]$ et $C_b = [B]$ la concentration totale en base. On se propose d'établir les formules de pH en fonction de la concentration C_b .

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (1):} \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]_{nd}} \quad (4.3)$$

avec $[B]_{nd}$ = base non protonée

$$\text{Equilibre de (3.2):} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (4.4)$$

$$\text{Equilibre des charges :} \quad [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \quad (4.5)$$

Bilan des masses : $C_b = [B]_{nd} + [BH^+]$ (4.6)

Pour une base forte, on peut considérer que la concentration en base non protonée est très faible : $C_b = [BH^+]$.

De (4.5), on tire : $[OH^-] = h + C_b$

On remplace dans (4.4) : $K_e = h(h + C_b) = h^2 + C_b \cdot h$ (4.7)

On obtient alors une équation du second degré, dont la solution est :

$$h = \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} \Rightarrow pH = -\log h \quad (4.8)$$

Si on néglige h par rapport à C_b , on repart l'équation (4.7) et on retrouve l'équation classique :

$$K_e = h \cdot C_b \Rightarrow -\log 10^{-14} = -\log h - \log C_b$$

$$pH = 14 + \log C_b \quad (4.9)$$

Conclusion

Pour calculer le pH d'une base forte ($pK_b \leq 0$), on utilise les formules suivantes :

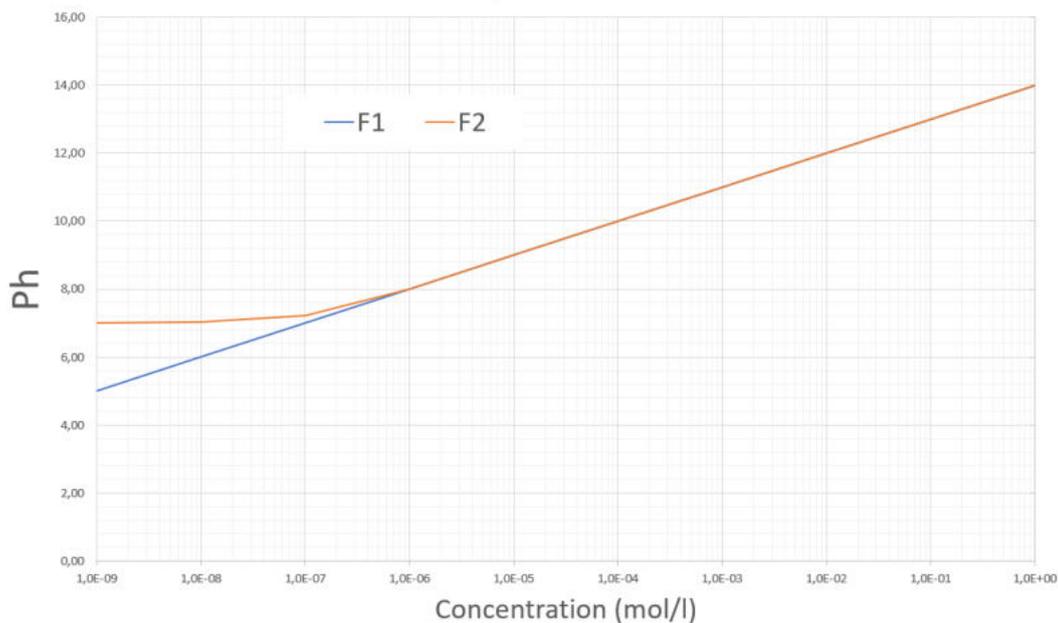
F1: $pH = 14 + \log C_b$ si $C_b > 10^{-6}$ mol/l

F2: $pH = -\log \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4 \cdot K_e}}{2}$ si $10^{-8} < C_b < 10^{-6}$ mol/l

$pH = 7$ si $C_b < 10^{-8}$ mol/l

avec : C_b désignant la concentration totale en base (mol/l) et $K_e = 10^{-14}$, la constante d'ionisation de l'eau.

Bases fortes - Comparaison des formules.



5. Bases faibles

Une base faible est une base qui n'est pas totalement protonée et donc dont le pK_b est positif.

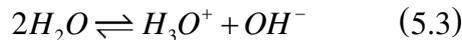
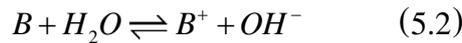
Nous avons pris comme critère : $\frac{C_b}{K_b} \geq 100$ ou $-\log C_b \leq pK_b - 2$

Quand α est petit on peut facilement l'estimer par :

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} \quad (5.1)$$

Reprenons les équations qui régissent les équilibres.

Soit une base faible. On a les réactions :



Posons $b = [OH^-]$ et $C_b = [B]$ la concentration totale en base. On se propose d'établir les formules de pH en fonction de la concentration C_b .

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (5.1):} \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]_{nd}} \quad (5.4)$$

avec $[B]_{nd}$ = base non protonée

$$\text{Equilibre de (3.2):} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (5.5)$$

$$\text{Equilibre des charges :} \quad [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \quad (5.6)$$

$$\text{Bilan des masses :} \quad C_b = [B]_{nd} + [BH^+] \quad (5.7)$$

De (5.5), on tire : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{b}$. On remplace dans (5.6) :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = b \Rightarrow [BH^+] = b - [H_3O^+] = b - \frac{K_e}{b}$$

On injecte dans (5.7) : $[B]_{nd} = C_b - [BH^+] = C_b - b + \frac{K_e}{b}$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans (5.4) :

$$K_b = \frac{\left(b - \frac{K_e}{b}\right) \cdot b}{C_b - b + \frac{K_e}{b}} = \frac{(b^2 - K_e)b}{C_b b - b^2 + K_e} \Rightarrow K_b C_b b - K_b b^2 + K_b K_e = b^3 - K_e b$$

$$\Rightarrow b^3 + K_b b^2 - (K_b C_b + K_e)b - K_b K_e = 0 \quad (5.8)$$

Puis il suffit de faire : $pH = 14 + \log b$

Discussion

L'équation (5.8) est une équation du troisième degré qui se veut être générale. Nous pouvons la simplifier.

1^{ère} simplification :

Si les concentrations ne sont pas trop petites, on peut souvent négliger l'autoprotolyse de l'eau, alors $[H_3O^+] \ll [BH^+]$. L'équation (5.6) donne : $[OH^-] = [BH^+]$ et en remplaçant dans (5.4) :

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[OH^-]^2}{C_b - [BH^+]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_b \\ &\Rightarrow [OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \quad \text{or } pH = 14 - pOH \\ &\Rightarrow pH = 14 + \log \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Nous verrons plus loin une autre forme de cette équation.

2^{ème} simplification – Protonisation faible ($\alpha < 10\%$):

Si le taux de protonation α est faible alors $[BH^+] \ll [B]_{nd}$. Donc de (5.7), on tire $[B]_{nd} = C_b$

Comme on néglige aussi l'autoprotolyse de l'eau, l'équation (5.6) donne : $[OH^-] = [BH^+]$ et en remplaçant dans (5.4) :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b) \quad (5.10)$$

Méthode alternative :

Il est parfois plus facile d'utiliser le taux de protonation α .

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]_{nd}} \quad \text{or } [BH^+] = [OH^-] \quad \text{et } [B]_{nd} = C_b(1-\alpha) \\ &\Rightarrow K_b = \frac{b^2}{C_b(1-\alpha)} \Rightarrow b^2 = K_b C_b(1-\alpha) \\ &\Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b + \log(1-\alpha)) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Si $1-\alpha \approx 1$, on retrouve la formule (5.10).

Les formules (5.9) et (5.11) sont équivalentes et donnent les mêmes valeurs.

Comparaison des formules.

Le tableau suivant reprend les calculs de pH, pour différentes bases à différentes concentrations.

F1 désigne la formule simplifiée : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b)$

F2 désigne la formule : $pH = 14 + \log \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2}$

F3 effectue le calcul de h selon la formule générale :

$$b^3 + K_b b^2 - (K_b C_b + K_e)h - K_b K_e = 0 \quad \text{puis } pH = 14 + \log b$$

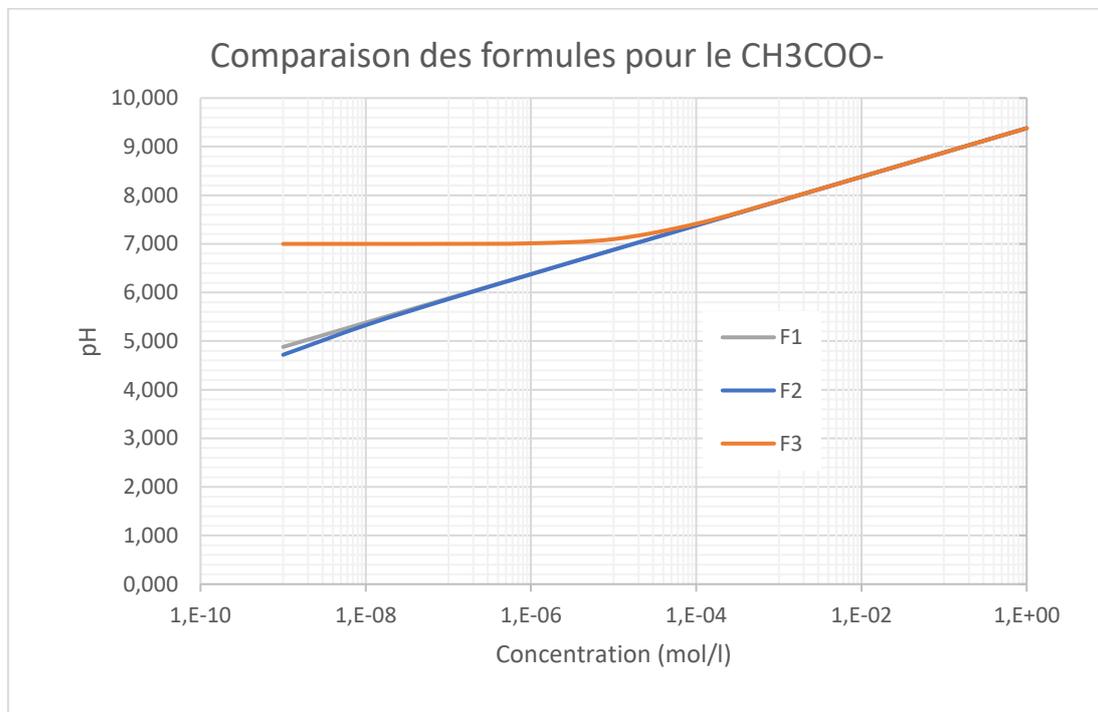
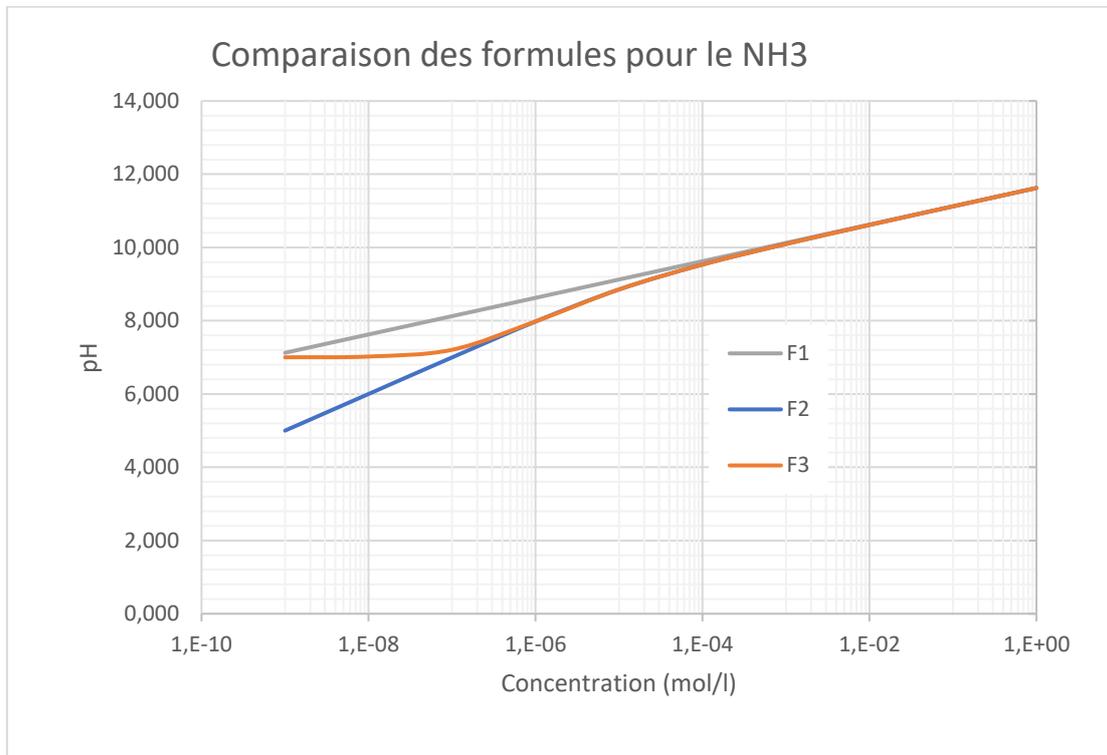
Tableau 5.1

Les pH sont calculés avec trois décimales dans le but de comparer les trois formules.
En pratique, la précision se limite à deux décimales.

	pKa	Ka	Kb		Concentration (mol/l)							
					1	0,1	0,01	0,001	1,0E-04	1,0E-05	1,0E-06	
S ₂ ⁻	14,92	1,20E-15	8,32E+00	F1	14,460	13,960	13,460	12,960	12,460	11,960	11,460	
				F2	13,955	12,995	11,999	11,000	10,000	9,000	8,000	
				F3	13,955	12,995	11,999	11,000	10,000	9,000	8,000	
PO ₄ ³⁻	12,38	4,17E-13	2,40E-02	F1	13,190	12,690	12,190	11,690	11,190	10,690	10,190	
				F2	13,156	12,585	11,881	10,983	9,998	9,000	8,000	
				F3	13,156	12,585	11,881	10,983	9,998	9,000	8,004	
CN ⁻	9,31	4,90E-10	2,04E-05	F1	11,655	11,155	10,655	10,155	9,655	9,155	8,655	
				F2	11,654	11,152	10,645	10,124	9,558	8,866	7,980	
				F3	11,654	11,152	10,645	10,124	9,558	8,866	7,985	
NH ₃	9,25	5,62E-10	1,78E-05	F1	11,625	11,125	10,625	10,125	9,625	9,125	8,625	
				F2	11,624	11,122	10,616	10,096	9,534	8,853	7,977	
				F3	11,624	11,122	10,616	10,096	9,534	8,854	7,982	
H ₂ NNH ₂	8,48	3,31E-09	3,02E-06	F1	11,240	10,740	10,240	9,740	9,240	8,740	8,240	
				F2	11,240	10,739	10,236	9,728	9,202	8,622	7,899	
				F3	11,240	10,739	10,236	9,728	9,202	8,622	7,904	
ClO ⁻	7,24	5,75E-08	1,74E-07	F1	10,620	10,120	9,620	9,120	8,620	8,120	7,620	
				F2	10,620	10,120	9,619	9,117	8,611	8,091	7,530	
				F3	10,620	10,120	9,619	9,117	8,611	8,093	7,552	
CrO ₄ ²⁻	6,49	3,24E-07	3,09E-08	F1	10,245	9,745	9,245	8,745	8,245	7,745	7,245	
				F2	10,245	9,745	9,245	8,744	8,241	7,733	7,207	
				F3	10,245	9,745	9,245	8,744	8,242	7,740	7,282	
CH ₃ COO ⁻	4,76	1,74E-05	5,75E-10	F1	9,380	8,880	8,380	7,880	7,380	6,880	6,380	
				F2	9,380	8,880	8,380	7,880	7,379	6,878	6,375	
				F3	9,380	8,880	8,380	7,884	7,414	7,098	7,012	
HCOO ⁻	3,75	1,78E-04	5,62E-11	F1	8,875	8,375	7,875	7,375	6,875	6,375	5,875	
				F2	8,875	8,375	7,875	7,375	6,875	6,374	5,873	
				F3	8,875	8,375	7,879	7,411	7,097	7,012	7,001	
F ⁻	3,14	7,24E-04	1,38E-11	F1	8,570	8,070	7,570	7,070	6,570	6,070	5,570	
				F2	8,570	8,070	7,570	7,070	6,570	6,070	5,569	
				F3	8,570	8,072	7,585	7,188	7,028	7,003	7,000	
ClO ₂ ⁻	2	1,00E-02	1,00E-12	F1	8,000	7,500	7,000	6,500	6,000	5,500	5,000	
				F2	8,000	7,500	7,000	6,500	6,000	5,500	5,000	
				F3	8,002	7,521	7,151	7,021	7,000	7,000	7,000	
CHCl ₂ COO ⁻	1,3	5,01E-02	2,00E-13	F1	7,650	7,150	6,650	6,150	5,650	5,150	4,650	
				F2	7,650	7,150	6,650	6,150	5,650	5,150	4,650	
				F3	7,661	7,238	7,040	7,000	7,000	7,000	7,000	

Constatations : Les constatations *mutatis mutandis* sont les mêmes que pour les acides faibles.

- **Quand une base faible est protonée à plus de 90%, on utilise la formule des bases fortes.**



Conclusion

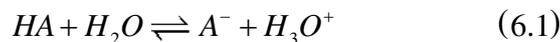
Pour calculer le pH d'une base faible ($pK_b > 0$), on utilise les formules suivantes :

- F1: Base faible peu protonée ($\alpha \leq 10\%$)
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b) \quad \text{si } \frac{C_b}{K_b} \geq 100$$
- F2: Base faible très protonée ($10\% < \alpha < 90\%$)
$$pH = 14 + \log \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \quad \text{si } 0.1 \leq \frac{C_b}{K_b} \geq 100$$
- ou
$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1 - \alpha))$$
- Base fortement protonée ($\alpha > 90\%$)
Elle est considérée comme une base forte
$$pH = 14 + \log C_B \quad \text{si } \frac{C_B}{K_b} \leq 0.1$$
- Si $C_B \leq 10^{-8}$ mol/l; $pH = 7$
- F3 Formule générale
$$b^3 + K_b b^2 - (K_b C_b + K_e)b - K_b K_e = 0 \Rightarrow pH = 14 + \log b$$

avec : C_a désignant la concentration totale en acide (mol/l), $K_e = 10^{-14}$, la constante d'ionisation de l'eau et α le taux d'ionisation donné par la formule d'Ostwald.

6. Mélanges tampons

Soit un mélange d'acide faible HA avec un de ces sels conjugués NaA , ce dernier étant totalement ionisé en solution aqueuse. Soit C_a la concentration totale de HA et C_b celle de NaA . On a les équations suivantes :



Posons $h = [H_3O^+]$. On se propose d'établir les formules de pH en fonction des concentrations C_a et C_b .

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (6.1):} \quad K_a = \frac{[A^-][OH^-]}{[HA]_{nd}} \quad (6.4)$$

avec $[HA]_{nd}$ = acide non dissocié

$$\text{Equilibre de (6.2):} \quad K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Equilibre des charges :} \quad & [H_3O^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-] \\ \Rightarrow \quad & h + C_b = [A^-] + [OH^-] \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Bilan des masses :} \quad & [HA] + [NaA] = [HA]_{nd} + [A^-] \\ \Rightarrow \quad & C_a + C_b = [HA]_{nd} + [A^-] \end{aligned} \quad (6.7)$$

De (6.5), on tire : $[OH^-] = \frac{K_e}{h}$. On remplace dans (6.6) : $h + C_b = \frac{K_e}{h} + [A^-] \Rightarrow [A^-] = h - \frac{K_e}{h}$

On injecte dans (6.7) : $[HA]_{nd} = C_a - h + \frac{K_e}{h}$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans (6.4) :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{\left(h + C_b - \frac{K_e}{h}\right)h}{C_a - h + \frac{K_e}{h}} = \frac{(h^2 + C_b - K_e)h}{C_a h - h^2 + K_e} \\ \Rightarrow h^3 - K_e h &= K_a C_a h - K_a h^2 + K_a K_e \\ \Rightarrow h^3 + (C_b + K_a)h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e &= 0 \end{aligned} \quad (6.8)$$

Discussion

L'équation (6.8) est une équation du troisième degré qui se veut être générale. Nous pouvons la simplifier.

1^{ère} simplification :

Si les concentrations ne sont pas trop petites, on peut souvent négliger l'autoprotolyse de l'eau. L'équation (6.8) devient :

$$\begin{aligned} h^2 + (C_b + K_a)h - K_a C_a = 0 &\Rightarrow h = \frac{-(C_b + K_a) + \sqrt{(C_b + K_a)^2 + 4K_a C_a}}{2} \\ \Rightarrow pH = -\log \frac{-(C_b + K_a) + \sqrt{(C_b + K_a)^2 + 4K_a C_a}}{2} \end{aligned} \quad (6.9)$$

2^{ème} simplification – Ionisation faible ($\alpha < 10\%$):

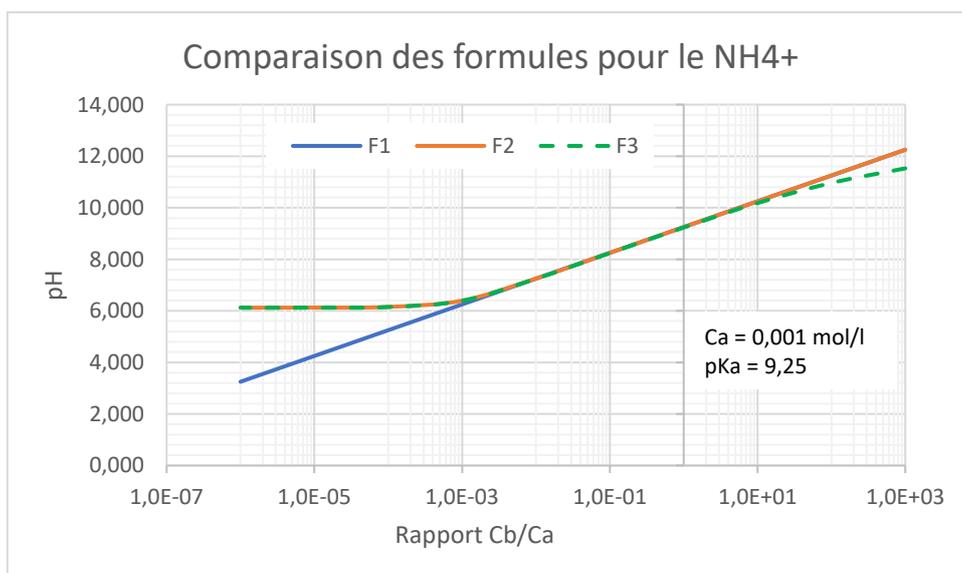
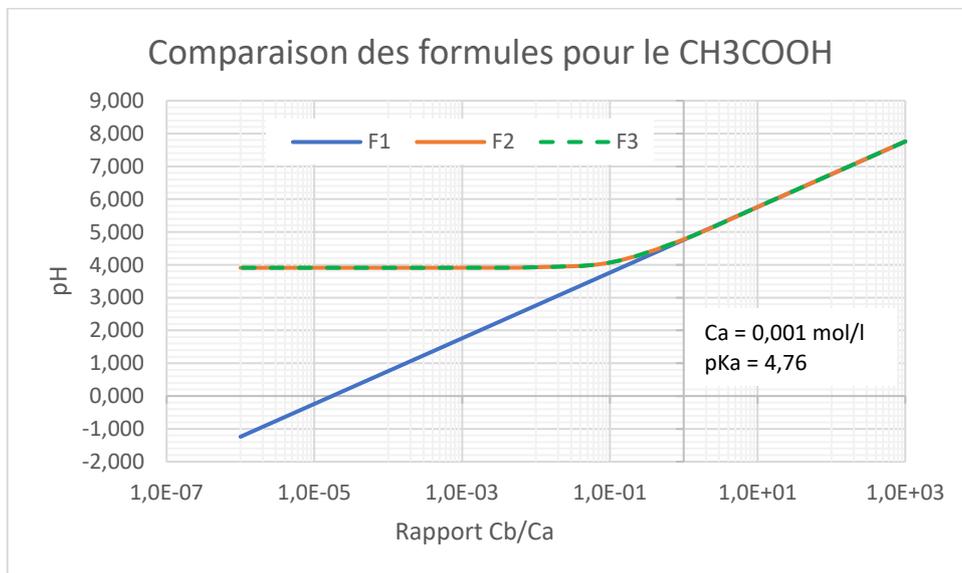
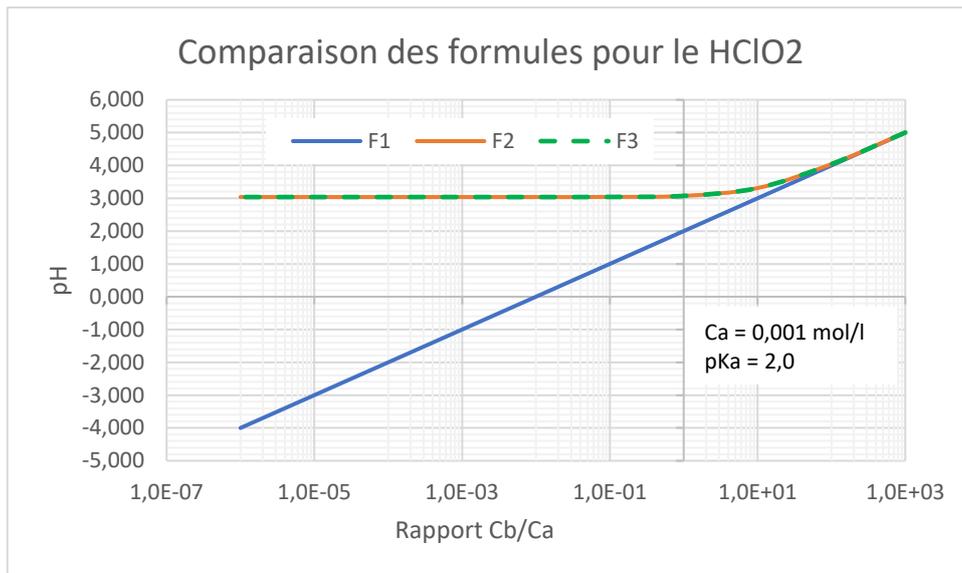
Si le taux ionisation α est faible alors $[A^-] \ll [HA]_{nd}$. Donc de (3.7), on tire $[HA]_{nd} = C_a$ et $[A^-] = C_b$.

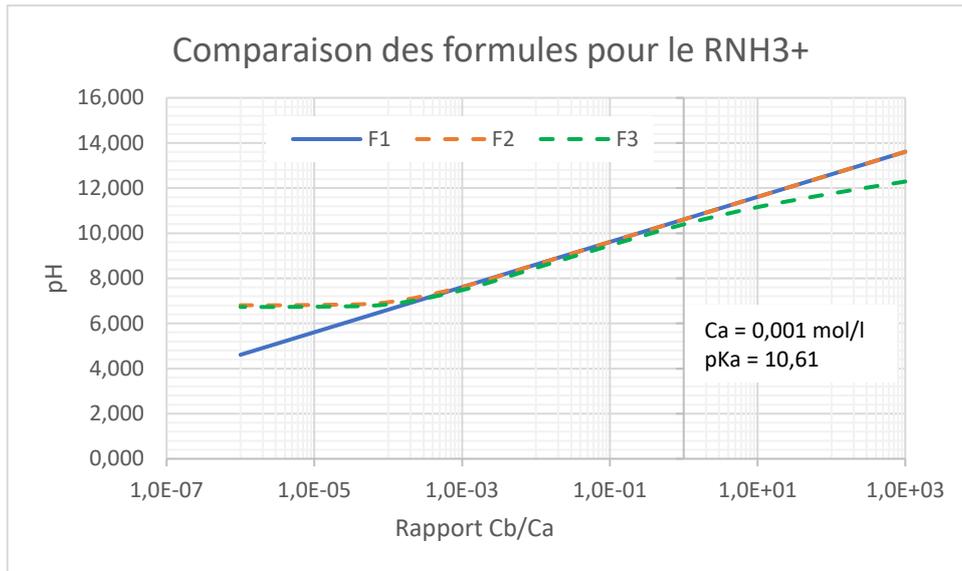
Comme on néglige aussi l'autoprotolyse de l'eau, on a aussi $[OH^-] \ll [A^-]$.

On termine en remplaçant dans (6.4) :

$$K_a = \frac{C_b h}{C_a} \Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_a C_a}{C_b}} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad (6.10)$$

C'est la formule d'Hasselbach qui est soumise à des conditions strictes d'utilisation que nous allons établir plus tard.





Constatations : la formule d'Hasselbach (F1) n'est qu'approximative.

Conclusion

Pour calculer le *pH* d'un mélange tampon ($pK_b > 0$), on utilise les formules suivantes :

F1: Formule d'Hasselbach

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a} \quad \text{si} \begin{cases} 0.1 < \frac{C_b}{C_a} < 10 \\ 3 < pKa < 10 \end{cases}$$

F2: Acide faible très ionisé ($10\% < \alpha < 90\%$)

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

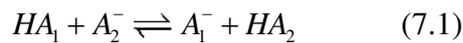
si les conditions pour la formule d'Hasselbach ne sont pas remplies

F3 Formule générale

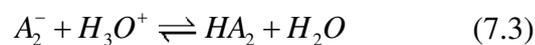
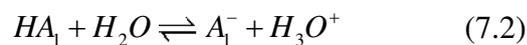
$$h^3 + (C_b + K_a)h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \Rightarrow pH = -\log h$$

7. Mélanges équimolaires d'acide et de base faibles.

Soit l'équilibre suivant :



Cet équilibre demande que les deux équilibres suivants soient réalisés :



Posons $h = [H_3O^+]$

$$Ka_1 = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} \Rightarrow h = Ka_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \quad (7.4)$$

$$Ka_2 = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]} \Rightarrow h = Ka_2 \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \quad (7.5)$$

En multipliant, les deux dernières expressions membre à membre, on obtient :

$$h^2 = Ka_1 \cdot Ka_2 \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \quad (7.6)$$

Or, par hypothèse : $[HA_1] = [A_2^-]$, et par stœchiométrie on a aussi : $[HA_2] = [A_1^-]$. On peut donc simplifier l'expression (7.6), pour obtenir :

$$h^2 = Ka_1 \cdot Ka_2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) \quad (7.7)$$

Autrement dit, le pH est indépendant (dans une certaine mesure) de la dilution.

Conclusion

Pour calculer le pH d'un mélange équimolaire d'acide faible et de base faible, on utilise la formule suivante :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$$

Cette formule s'utilise principalement pour calculer :

- 1) le pH d'un sel d'acide faible et de base faible.
- 2) le pH d'un sel acide de polyacide

Si le mélange n'est pas équimolaire, il faut utiliser d'autres techniques. (Voir des exemples plus loin).

Exemples

1) pH d'une solution de cyanure d'éthylammonium

$$pK_{HCN} = 9.31, \quad pK_b(C_2H_5NH_2) = 3.25$$

$$pH = \frac{1}{2}[(14 - 3.25) + 9.31] = 10.03$$

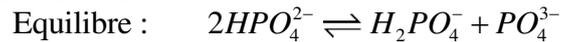
2) pH d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium

$$H_3PO_4 : pK_1 = 3.15, \quad pK_2 = 7.20, \quad pK_3 = 12.38$$



$$pH = \frac{1}{2}[2.15 + 7.20] = 4.68$$

3) pH d'une monohydrogénophosphate de sodium

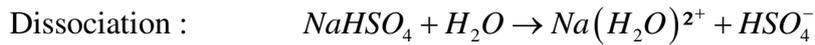


$$\text{pH} = \frac{1}{2}[7.20 + 12.38] = 9.87$$

4) Remarque : si la première fonction du polyacide est totalement dissociée, le sel acide n'est pas un ampholyte, mais un acide faible. Le pH de la solution se calculera à partir de la formule du pH des acides faibles.

pH d'une solution d'hydrogénosulfate de sodium (0.04 M)

H₂SO₄ est un acide fort pour sa première fonction : $pK_2 = 1.92$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_2 - \log C) = \frac{1}{2}(1.92 - \log 0.04) = 1.66$$

Cependant, comme le taux d'ionisation est élevé :

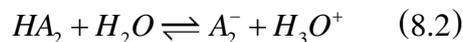
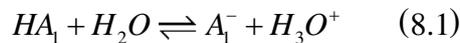
$$K_1 = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow 10^{-1.92} = \frac{\alpha^2 \times 0.04}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = 41.8\%$$

Il est préférable de calculer :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pKa - \log C - \log(1 - \alpha)) = \frac{1}{2}(1.92 - \log 0.04 - \log(1 - 0.418)) = 1.78$$

8. Mélanges d'acides faibles.

Soit deux acides faibles. On a les réactions :



Posons $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $C_1 = [\text{HA}_1]$ et $C_2 = [\text{HA}_2]$ les concentrations totales en acides. On se propose d'établir les formules de pH en fonction des concentration C_1 et C_2 .

Pour simplifier nous ne tiendrons pas compte de l'autoprotolyse de l'eau. Nous avons vu dans les exemples précédents que celle-ci n'intervient que pour les fortes dilutions.

Le système est régi par les équations suivantes :

$$\text{Equilibre de (8.1): } K_1 = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_1]_{nd}} \quad (8.3)$$

avec $[\text{HA}_1]_{nd}$ = acide non dissocié

$$\text{Equilibre de (8.2): } K_2 = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_2]_{nd}} \quad (8.4)$$

avec $[\text{HA}_2]_{nd}$ = acide non dissocié

$$\text{Equilibre des charges : } [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \quad (8.5)$$

$$\text{Bilan des masses : } C_1 = [HA_1]_{nd} + [A_1^-] \quad (8.6)$$

$$C_2 = [HA_2]_{nd} + [A_2^-] \quad (8.7)$$

De (8.5) : $[A_2^-] = h - [A_1^-]$ et de (8.6) : $[HA_1]_{nd} = C_1 - [A_1^-]$ (8.8) ainsi que de (8.7) : $[HA_2]_{nd} = C_2 - [A_2^-] = C_2 - h + [A_1^-]$ (8.10).

$$\text{On remplace dans (8.3) : } K_1 = \frac{[A_1^-]h}{C_1 - [A_1^-]} \Rightarrow K_1 C_1 - K_1 [A_1^-] = [A_1^-]h \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_1 C_1}{K_1 + h} \quad (8.11)$$

On termine en remplaçant dans (8.4) :

$$K_2 = \frac{(h - [A_1^-])h}{C_2 - h + [A_1^-]} = \frac{\left(h - \frac{K_1 C_1}{K_1 + h}\right)h}{C_2 - h + \frac{K_1 C_1}{K_1 + h}} \Rightarrow K_2 C_2 - K_2 h + \frac{K_1 C_1}{K_2 + h} = h^2 - \frac{K_1 C_1 h}{K_2 + h}$$

$$\Rightarrow h^3 + (K_1 + K_2)h^2 + (K_1 K_2 - K_1 C_1 - K_2 C_2)h - K_1 K_2 (C_1 + C_2) = 0 \quad (8.12)$$

On peut raisonnablement considérer que $K_1 K_2 \approx 0$ et donc l'équation (8.12) devient :

$$h^2 + (K_1 + K_2)h - (K_1 C_1 + K_2 C_2) = 0$$

$$\Rightarrow pH = -\log \frac{-(K_1 + K_2) + \sqrt{(K_1 + K_2)^2 + 4(K_1 C_1 + K_2 C_2)}}{2} \quad (8.13)$$

Discussion

Nous pouvons la simplifier l'équation (8.13)

1^{ère} simplification :

K_1 et K_2 étant petit, on peut considérer $(K_1 + K_2)^2 \lll K_1 C_1 + K_2 C_2$

$$(8.13) \Rightarrow pH = -\log \frac{-(K_1 + K_2) + \sqrt{4(K_1 C_1 + K_2 C_2)}}{2} \quad (8.14)$$

De même, on peut considérer que $(K_1 + K_2) \lll \sqrt{K_1 C_1 + K_2 C_2}$, et finalement

$$(8.14) \Rightarrow pH = -\log \sqrt{K_1 C_1 + K_2 C_2} = -\frac{1}{2} \log(K_1 C_1 + K_2 C_2) \quad (8.15)$$

2^{ème} simplification

Si la différence entre les deux acides est significative, par exemple $pK_1 - pK_2 > 2$,

Et si les concentrations sont du même ordre, l'équation se simplifie encore, pour donner :

$$pH = -\frac{1}{2} \log(K_1 C_1) = \frac{1}{2} (pK_1 - \log C_1) \quad (8.16)$$

On retrouve l'équation (3.10). Autrement dit, si les pka des acides sont significativement différents, le ph est déterminé par l'acide le plus fort.

Comparaison des formules

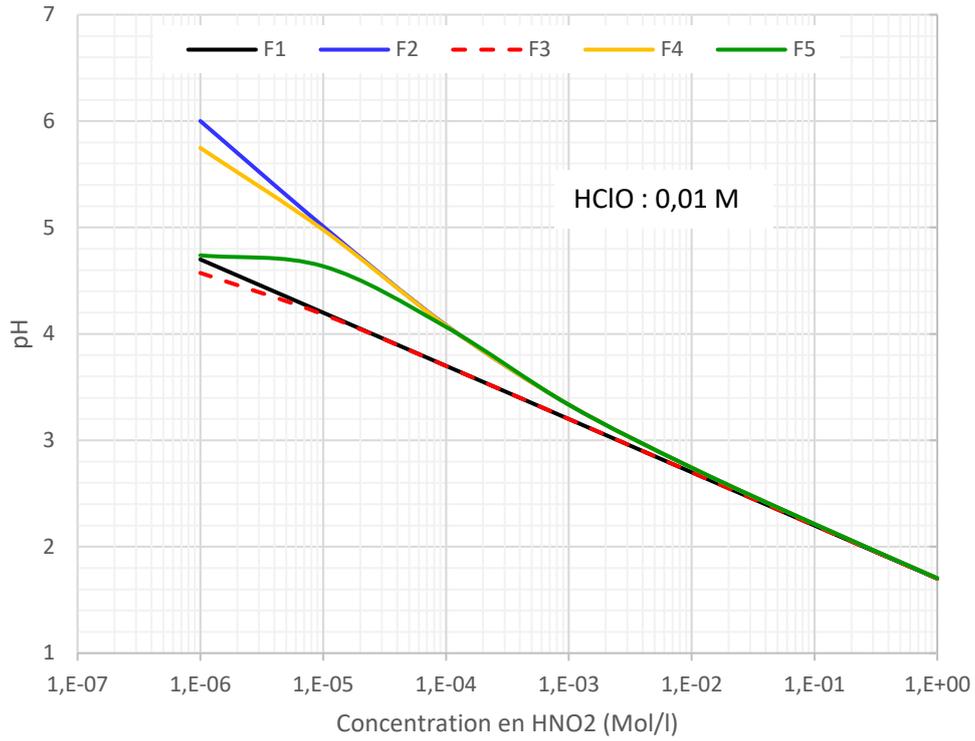
Pour fixer les idées, le tableau suivant compare 5 formules. Le pH est calculé pour différents systèmes, par exemple HNO₂/HClO. La concentration en HClO est fixée à 0.01 mol/l et on fait varier la concentration en HNO₂.

Les 5 formules sont :

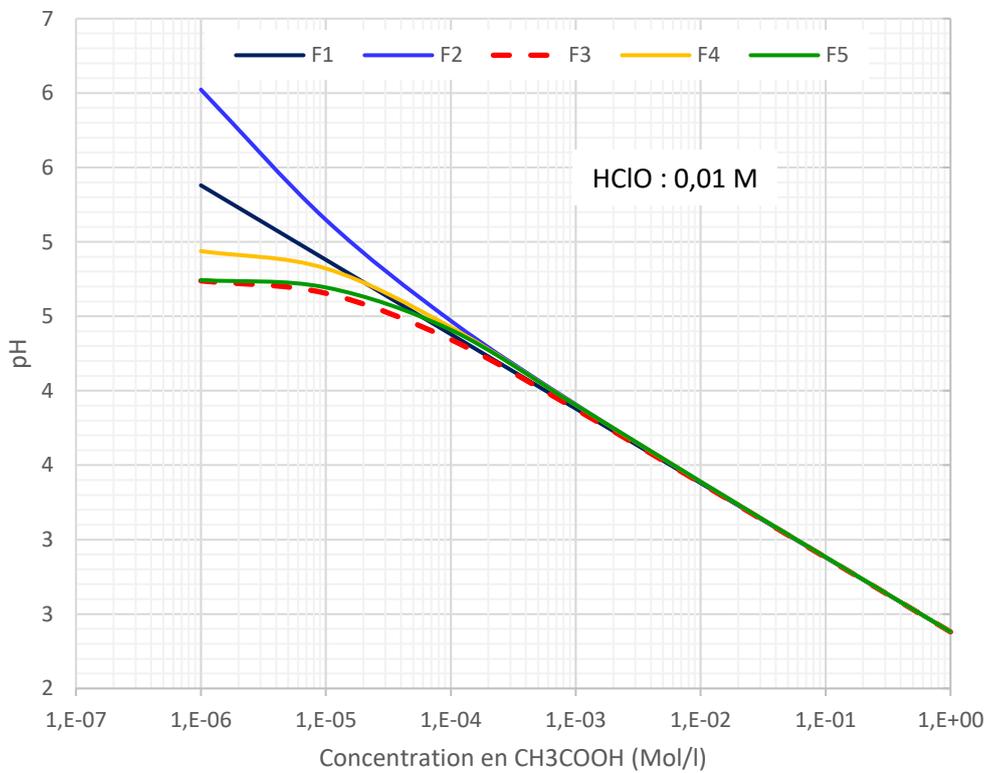
- F1 $pH = \frac{1}{2}(pK_1 - \log C_1)$ Acide faible peu ionisé.
- F2 $pH = -\log \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1C_1}}{2}$ Acide faible très ionisé.
- F3 $pH = -\frac{1}{2}\log(K_1C_1 + K_2C_2)$ Mélange d'acides faibles (simplifié)
- F4 $pH = -\log \frac{-(K_1 + K_2) + \sqrt{(K_1 + K_2)^2 + 4(K_1C_1 + K_2C_2)}}{2}$ (Semi-simplifié)
- F4 $h^3 + (K_1 + K_2)h^2 + (K_1K_2 - K_1C_1 - K_2C_2)h - K_1K_2(C_1 + C_2) = 0$
 $\Rightarrow pH = -\log h$ Formule générale

				Concentration (mol/l)							
	pKa	Ka	C		1	1,0E-01	1,0E-02	1,0E-03	1,0E-04	1,0E-05	1,0E-06
HNO2	3,40	3,98E-04		F1	1,700	2,200	2,700	3,200	3,700	4,200	4,700
HClO	7,50	3,16E-08	0,01	F2	1,704	2,214	2,743	3,335	4,082	5,011	6,001
				F3	1,700	2,200	2,700	3,200	3,698	4,183	4,573
				F4	1,704	2,214	2,743	3,335	4,079	4,978	5,748
				F5	1,704	2,214	2,743	3,334	4,066	4,636	4,739
CH3COOH	4,76	1,74E-05		F1	2,380	2,880	3,380	3,880	4,380	4,880	5,380
HClO	7,50	3,16E-08	0,01	F2	2,381	2,883	3,389	3,909	4,470	5,149	6,023
				F3	2,380	2,880	3,380	3,876	4,344	4,655	4,738
				F4	2,381	2,883	3,389	3,904	4,427	4,822	4,938
				F5	2,381	2,883	3,389	3,904	4,409	4,694	4,744
HClO	7,50	3,16E-08		F1	3,750	4,250	4,750	5,250	5,750	6,250	6,750
HCN	9,31	4,90E-10	0,01	F2	3,750	4,250	4,750	5,251	5,754	6,262	6,789
				F3	3,750	4,250	4,747	5,219	5,547	5,641	5,654
				F4	3,750	4,250	4,747	5,220	5,549	5,644	5,657
				F5	3,750	4,250	4,747	5,220	5,548	5,642	5,654
NH4+	9,25	5,62E-10		F1	4,625	5,125	5,625	6,125	6,625	7,125	7,625
HCN	9,31	4,90E-10	0,01	F2	4,625	5,125	5,625	6,125	6,626	7,127	7,630
				F3	4,623	5,107	5,489	5,631	5,653	5,655	5,655
				F4	4,623	5,107	5,489	5,631	5,653	5,655	5,655
				F5	4,623	5,107	5,489	5,607	5,623	5,625	5,625

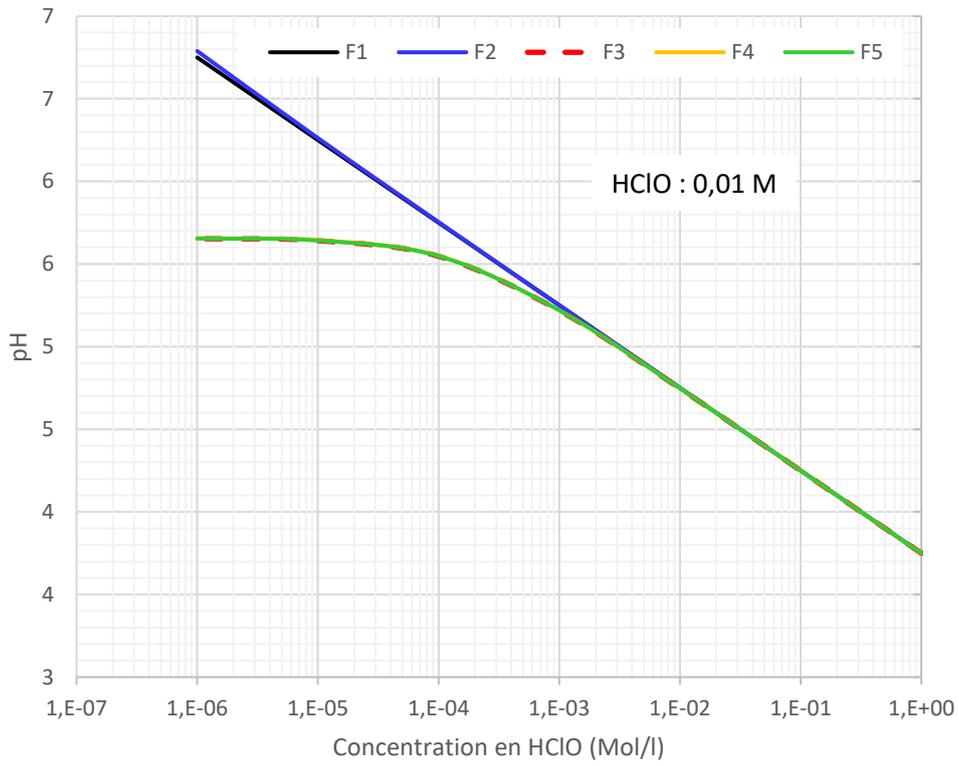
Système HNO₂/HClO



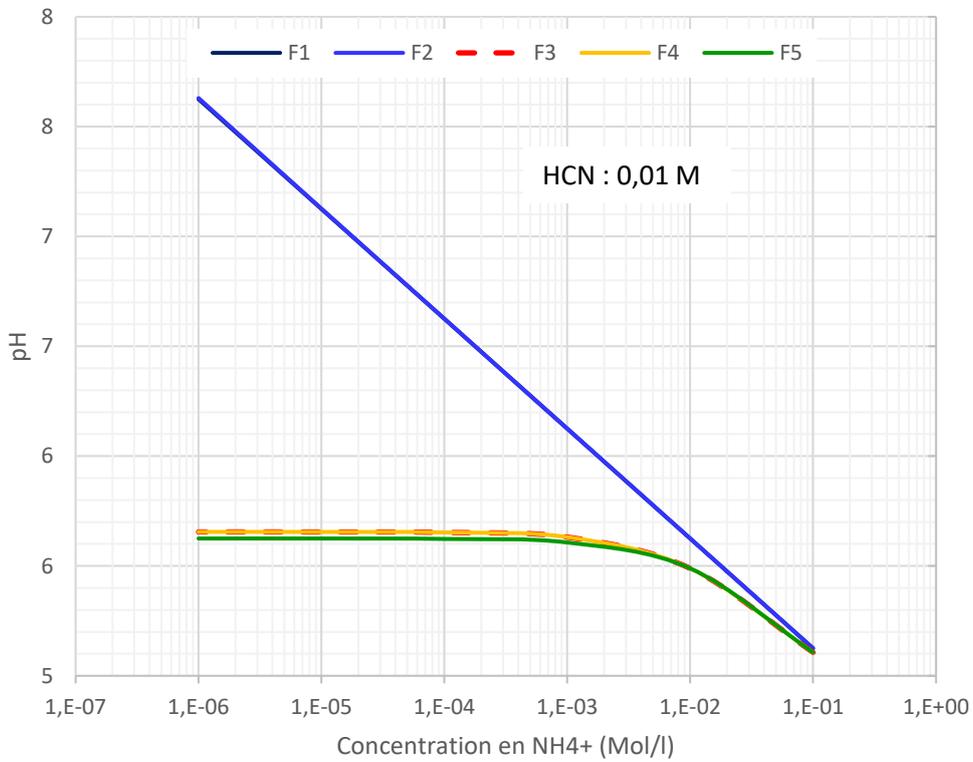
Système CH₃COOH/HClO



Système HClO/HCN



Système NH₄⁺/HCN



Constatations

- La formule F3 se montre très performante dans la plupart des cas.
- Lorsque la différence entre les pKa des acides est importante, il est préférable de considérer uniquement l'acide le plus fort, sauf pour les très faibles concentrations.

Conclusion

Pour calculer le pH d'un mélange d'acides faibles, on utilise la formule suivante :

1) Si $\frac{K_1 C_1}{K_2 C_2} > 100$, on peut considérer uniquement l'acide le plus fort et donc utiliser

les formules des acides faibles :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 - \log C_1) \text{ ou } pH = -\log \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 C_1}}{2}$$

selon le cas (Voir les acides faibles). K_1 et K_2 sont les constantes d'acidité des deux acides, et C_1 et C_2 leurs concentrations.

2) Si $\frac{K_1 C_1}{K_2 C_2} < 100$,

$$pH = -\frac{1}{2} \log(K_1 C_1 + K_2 C_2)$$

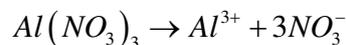
3) Formule générale :

$$h^3 + (K_1 + K_2)h^2 + (K_1 K_2 - K_1 C_1 - K_2 C_2)h - K_1 K_2 (C_1 + C_2) = 0$$
$$\Rightarrow pH = -\log h$$

9. Exemples et cas particuliers.

9.1 pH d'une solution de nitrate d'aluminium

La réaction de dissociation est :



Les ions nitrates sont spectateurs mais l'ion aluminium peut réagir selon

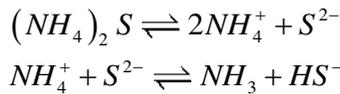


Al^{3+} est donc un acide faible de $pKa = 5$ et le pH se calcule selon la formule des acides faibles :

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

9.2 pH d'une solution de sulfure d'ammonium

$$pKa(NH_4^+ / NH_3) = 9.25 ; pKa(HS^- / S^{2-}) = 14.92$$



La constante d'équilibre de cette dernière réaction est :

$$K = \frac{[NH_3][HS^-]}{[NH_4^+][S^{2-}]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[HS^-]}{[H_3O^+][S^{2-}]} = \frac{K_{NH_3}}{K_{HS^-}} = \frac{10^{-9.25}}{10^{-14.92}} = 4.7 \times 10^5 > 10^4$$

La réaction est donc complète et on obtient :



Or HS^- est un acide beaucoup plus faible que NH_4^+ et on peut donc le négliger.

Finalement, on a donc en solution un mélange équimolaire d'un acide faible avec sa base conjugué (NH_4^+ / NH_3). Le pH est donc égal au pKa

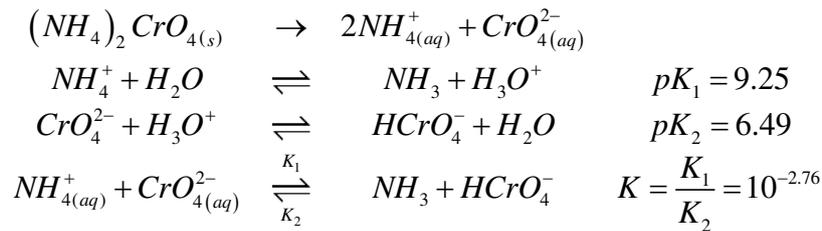
$$pH = pKa = 9.25$$

9.3 pH d'une solution de chromate d'ammonium

Soit une solution de chromate d'ammonium de concentration $C = 0.01 \text{ mol/l}$.

Première méthode

On a les réactions :



On déduit de la valeur de K que la dernière réaction n'est pas complète. On construit un tableau d'avancement :

	NH_4^+	CrO_4^{2-}	NH_3	$HCrO_4^-$
Départ	0.2	0.1	0	0
Réaction	-x	-x	+x	+x
Equilibre	0.2 - x	0.1 - x	x	x

$$\Rightarrow K = \frac{[NH_3][HCrO_4^-]}{[NH_4^+][CrO_4^{2-}]} = \frac{x^2}{(0.2-x)(0.1-x)} = 10^{-2.76} \Rightarrow x = 5.65 \times 10^{-3}$$

Les concentrations à l'équilibre sont alors :

$$[NH_4^+] = 0.1944 \text{ M} \quad ; \quad [NH_3] = 5.65 \times 10^{-3} \text{ M} \quad ;$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0.0977 \text{ M} \quad ; \quad [HCrO_4^-] = 5.64 \times 10^{-3} \text{ M}$$

On a donc un mélange d'acides faibles avec leurs bases conjuguées. Utilisons la formule d'Hasselbach :

$$NH_4^+ / NH_3 \quad pH = 9.25 + \log \frac{5.64 \times 10^{-3}}{0.1944} = 7.71$$

$$CrO_4^{2-} / HCrO_4^- \quad pH = 6.49 + \log \frac{0.0944}{5.64 \times 10^{-3}} = 7.71$$

On trouve évidemment la même valeur de pH.

Deuxième méthode

Remarquons que

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{5.65 \times 10^{-3}}{0.1944} \approx 0.03 \text{ et } \frac{[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]} = \frac{0.0944}{5.65 \times 10^{-3}} \approx 16$$

Nous sommes donc un peu en dehors des limites de validité de la formule d'Hasselbach. Nous allons donc établir une formule générale.

$$\text{Bilan des charges : } [NH_4^+] + [H_3O^+] = 2[CrO_4^{2-}] + 6[HCrO_4^-] \quad (9.31)$$

$$\text{Bilan de masse : } 2c = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (9.32)$$

$$c = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] \quad (9.33)$$

$$\text{Equilibre : } K_1 = \frac{[NH_3]h}{[NH_4^+]} ; K_2 = \frac{[HCrO_4^-]h}{[CrO_4^{2-}]} \quad (9.34) \text{ et } (9.35)$$

On a successivement :

$$(9.32) \Rightarrow [NH_4^+] = 2c - [NH_3] \quad (9.36)$$

$$(9.33) \Rightarrow [HCrO_4^-] = c - [CrO_4^{2-}] \quad (9.37)$$

$$(9.34) \Rightarrow K_1 = \frac{[NH_3]h}{2c - [NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = \frac{2K_1C}{K_1 + h} \quad (9.38)$$

$$(9.35) \Rightarrow K_2 = \frac{[CrO_4^{2-}]h}{c - [CrO_4^{2-}]} \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{K_2C}{K_2 + h} \quad (9.39)$$

On remplace dans (9.31) en utilisant (9.36), (9.37), (9.38) et (9.39)

$$2c - \frac{2K_1C}{K_1 + h} + h = \frac{2K_2C}{K_2 + h} + c - \frac{K_2C}{K_2 + h} \Rightarrow c - \frac{2K_1C}{K_1 + h} + h - \frac{K_2C}{K_2 + h} = 0$$

On met au même dénominateur, et après réduction des termes, on arrive à :

$$h^3 + (c + K_1 + K_2)h^2 + (K_1K_2 - cK_1)h - 2K_1K_2c = 0 \quad (9.3.10)$$

Appliquons cette formule à notre problème pour obtenir l'équation :

$$h^3 + 0.1h^2 - 5.6134 \times 10^{-11}h - 3.6394 \times 10^{-17} = 0 \\ \Rightarrow h = 1.9360 \times 10^{-8} \Rightarrow pH = 7.71$$

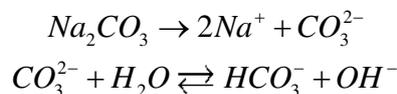
Ce qui confirme la valeur obtenue par la première méthode.

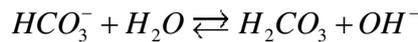
Si nous appliquons la formule à l'exemple précédent on trouve pour des concentrations $C = 0.1 \text{ mol/l}$ et $C = 0.01 \text{ mol/l}$, un pH de 9.25, ce qui confirme également la méthode choisie.

9.4 pH d'une solution de carbonate de sodium

Calculer le pH d'une solution de carbonate de sodium à 0.0012 M, sachant que $pK_{a1} = 6.35$ et $pK_{a2} = 10.33$.

Les réactions possibles sont :





Dans un premier temps, on considère que la $[HCO_3^-] \ll [CO_3^{2-}]$. On applique alors la formule des bases faibles :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_2 + \log C) = 7 + \frac{1}{2}(10.33 + \log 0.0012) = 10.70$$

En portant cette valeur dans l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_{a_2} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_3^{2-}]} \Rightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} = \frac{10^{-10.70}}{10^{-10.33}} = 0.43$$

Par conséquent, l'hypothèse de départ n'est pas vérifiée. On construit alors un tableau d'avancement :

	CO_3^{2-}	HCO_3^-	OH^-
Départ	0.0012	0	0
Réaction	-x	+x	+x
Equilibre	0.0012 - x	x	x

$$K_{b_2} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x^2}{0.0012 - x} = 10^{-14+10.33} \Rightarrow x = 4.11 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log x = 14 + \log(4.11 \times 10^{-4}) = 10.61$$

On peut facilement vérifier que la concentration en H_2CO_3 est négligeable.

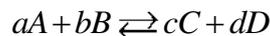
10. Calcul précis du pH

Ce paragraphe est fortement inspiré du livre de Maurice Griffé « Chimie », Presses universitaires de Namur, 2^{ème} édition, 1998.

10.1 Activité chimique

Les valeurs des pH calculées et mesurées expérimentalement diffèrent souvent de plusieurs dixièmes d'unités.

Nous avons défini pour la réaction :



La constante d'équilibre :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Mais cette définition n'est valable que pour les solutions dites idéales, c'est-à-dire où on peut négliger les interactions entre les constituants. Dès lors, considérer une solution d'électrolyte comme idéale est une approximation grossière. On a donc été amené à modifier la définition de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

où a désigne l'**activité** avec :

$$a = \gamma C$$

γ est le **coefficient d'activité** qui tient compte des écarts à l'idéalité.

Pour un électrolyte qui se dissocie selon :



Si γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activité du cation et de l'anion, alors le **coefficient d'activité moyen** est défini par :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^a \cdot \gamma_-^b)^{\frac{1}{a+b}}$$

Le problème revient alors à calculer ces coefficients d'activité. A ce jour, toutes les méthodes restent approximatives. Nous considérerons la méthode **Debye-Hückel** qui donne des résultats satisfaisant si les concentrations sont inférieures à 0,1 mol/kg, au-delà la précision devient médiocre.

$$\log \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}$$

Avec :

- z^2 le produit des charges du cation et de l'anion
- A est une constante sans dimension qui représente la force ionique de la solution. A 25°C et pour l'eau $A = 0.509$.
- B est une constante empirique ajustable. En première approximation, $B = 1$ pour les ions les plus fréquemment rencontrés.
- I est la force ionique définie par

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

Finalement,

$$\log \gamma = -0.509 \cdot \frac{z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Notes.

- Pour des molécules neutres, $z = 0 \Rightarrow I = 0 \Rightarrow \gamma = 1$ et donc l'activité est égale à la concentration.
- Dans le calcul de la force ionique et du calcul du coefficient d'activité, on ne tient compte que des électrolytes totalement dissociés. L'influence des électrolyte faibles, peu dissociés est négligeable.

<i>Coefficients d'activité mesurés et calculés</i>						
C	KCl		CaCl ₂		CuSO ₄	
(mole L ⁻¹)	$\gamma_{\text{mesuré}}$	$\gamma_{\text{calculé}}$	$\gamma_{\text{mesuré}}$	$\gamma_{\text{calculé}}$	$\gamma_{\text{mesuré}}$	$\gamma_{\text{calculé}}$
0,001	0,965	0,965	0,887	0,885	0,74	0,756
0,005	0,925	0,925	0,783	0,774	0,53	0,559
0,010	0,901	0,899	0,724	0,707	0,41	0,457
0,050	0,815	0,807	0,574	0,519	0,21	0,234
0,100	0,769	0,754	0,518	0,436	0,16	0,162
0,200	0,719	0,695	0,472	0,359	0,11	0,109

Source : Maurice Griffé « Chimie »

Exemples

1) Activité des ions dans une solution d'acétate de sodium 0.1 M

$$[Na^+] = 0.1, [CH_3COO^-] = 0.1, I = \frac{1}{2}[(0.1 \times 1^2) + (0.1 \times (-1)^2)] = 0.1$$

$$\log \gamma_{Na^+} = \log \gamma_{Ac^-} = -0.509 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = -0.122 = \log 0.76$$

$$\Rightarrow \gamma_{Na^+} = \gamma_{Ac^-} = 0.76 \Rightarrow a_{Na^+} = a_{Ac^-} = 0.1 \times 0.76 = 0.076$$

2) Activité des ions dans une solution d'hydrophosphate de sodium 0.05 M

$$[Na^+] = 0.1, [HPO_4^{2-}] = 0.05, I = \frac{1}{2}[(0.1 \times 1^2) + (0.05 \times (-2)^2)] = 0.15$$

$$\log \gamma_{Na^+} = -0.509 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.15}}{1 + \sqrt{0.15}} = -0.142 = \log 0.72 \Rightarrow \gamma_{Na^+} = 0.72$$

$$\log \gamma_{HPO_4^{2-}} = -0.509 \times (-2)^2 \times \frac{\sqrt{0.15}}{1 + \sqrt{0.15}} = -0.570 = \log 0.27 \Rightarrow \gamma_{HPO_4^{2-}} = 0.27$$

$$a_{Na^+} = 0.1 \times 0.72 = 0.072 \quad a_{HPO_4^{2-}} = 0.05 \times 0.27 = 0.014$$

3) Activité des ions dans une solution 0.1 M en acétate de sodium et 0.05 M en hydrophosphate de sodium

$$[Na^+] = 0.2, [CH_3COO^-] = 0.1, [HPO_4^{2-}] = 0.05,$$

$$I = \frac{1}{2}[(0.2 \times 1^2) + (0.1 \times (-1)^2) + (0.05 \times (-2)^2)] = 0.25$$

$$\log \gamma_{Na^+} = \log \gamma_{Ac^-} = -0.509 \times (\pm 1)^2 \times \frac{\sqrt{0.25}}{1 + \sqrt{0.25}} = -0.170 = \log 0.68 \Rightarrow \gamma_{Na^+} = \gamma_{Ac^-} = 0.68$$

$$\log \gamma_{HPO_4^{2-}} = -0.509 \times (-2)^2 \times \frac{\sqrt{0.25}}{1 + \sqrt{0.25}} = -0.680 = \log 0.21 \Rightarrow \gamma_{HPO_4^{2-}} = 0.21$$

$$a_{Na^+} = 0.136 \quad a_{Ac^-} = 0.068 \quad a_{HPO_4^{2-}} = 0.011$$

10.2 Calcul précis du pH

La nouvelle définition du pH est maintenant :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

Ou encore :

$$pH = -\log [H_3O^+] - \log \gamma_{H_3O^+}$$

Exemple

Solution à HCl 0.01 M.

$$I = \frac{1}{2}[(0.01 \times 1^2) + (0.01 \times (-1)^2)] = 0.01 \Rightarrow pH = 2.00 + 0.509 \frac{\sqrt{0.01}}{1 + \sqrt{0.01}} = 2.05$$

Au lieu de 2.00 sans la correction.

Exemple

La présence d'un sel, même d'acide fort et de base forte, peut modifier sensiblement la valeur du pH .

Solution 0.01 M en HCl et 0.1 M en KCl .

$$[H_3O^+] = 0.01, [K^+] = 0.10, [Cl^-] = 0.11 \Rightarrow I = \frac{1}{2}(0.01 + 0.1 + 0.11) = 0.11$$
$$\Rightarrow pH = 2.00 + 0.509 \frac{\sqrt{0.11}}{1 + \sqrt{0.11}} = 2.13$$

Mélanges tampons

La formule d'Hasselbach devient :

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a} + \log \frac{\gamma_b}{\gamma_a}$$

De plus :

$$\log \frac{\gamma_b}{\gamma_a} = \log \gamma_b - \log \gamma_a = 0.509 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} (z_b^2 - z_a^2)$$

Mais dans le cas des tampons, un acide se transforme dans la base conjuguée en perdant un proton :

$$z_b = z_a - 1 \Rightarrow z_b^2 - z_a^2 = (z_a - 1)^2 - z_a^2 = -2z_a - 1$$

Finalement :

$$\log \frac{\gamma_b}{\gamma_a} = 0.509 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} (2z_a - 1)$$

Exemple :

pH d'une solution 0.1 M en acide acétique et 0.2 M en acétate de sodium.

$$pH \text{ approximatif : } pH = 4.76 + \log \frac{0.2}{0.1} = 5.06$$

pH précis :

$$[Na^+] = [CH_3COO^-] = 0.2, z_{CH_3COOH} = 0, I = \frac{1}{2}[(0.2 \times 1^2) + (0.2 \times (-1)^2)] = 0.2$$
$$\log \frac{\gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} = 0.509 \times \frac{\sqrt{0.2}}{1 + \sqrt{0.2}} (2 \times 0 - 1) = -0.16 \Rightarrow pH = 5.06 - 0.16 = 4.90$$

Exemple :

pH d'une solution 0.1 M en dihydrogénophosphate de sodium et 0.05 M en hydrogénophosphate de sodium.

pH approximatif : $pH = 7.20 + \log \frac{0.05}{0.10} = 6.90$

pH précis :

$$[Na^+] = 0.2, [H_2PO_4^-] = 0.1, [HPO_4^{2-}] = 0.05$$

$$z_{H_2PO_4^-} = -1, I = \frac{1}{2} [(0.2 \times 1^2) + (0.1 \times (-1)^2) + (0.05 \times (-2)^2)] = 0.25$$

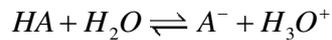
$$\log \frac{\gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} = 0.509 \times \frac{\sqrt{0.25}}{1 + \sqrt{0.25}} (2 \times (-1) - 1) = -0.51 \Rightarrow pH = 6.09 - 0.51 = 6.39$$

Annexe :

A.1 Diagramme de prédominance

A.1.1 Monoacide

Soit un acide faible de concentration $C \geq 10^{-6}$ mol/l et de constante K_1 :



On a les équations, avec $h = [H_3O^+]$

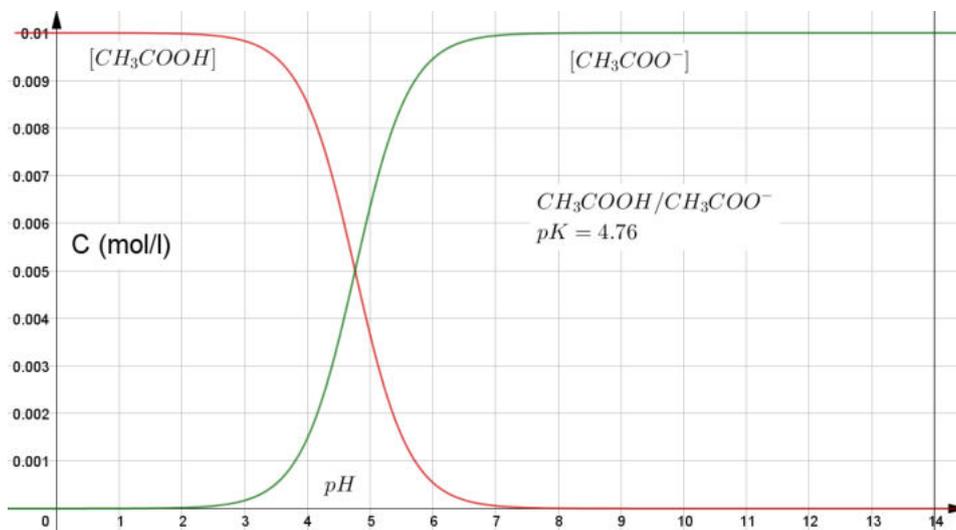
Equilibre $K_1 = \frac{[A^-]h}{[HA]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_1}{h}$

Bilan de masse $C = [HA] + [A^-]$

$$1) c = [HA] \left(1 + \frac{[A^-]}{[HA]} \right) = [HA] \left(1 + \frac{K_1}{h} \right) \Rightarrow [HA] = \frac{C}{1 + \frac{K_1}{h}} \Rightarrow \boxed{[HA] = \frac{C \cdot h}{h + K_1}}$$

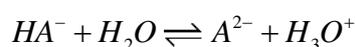
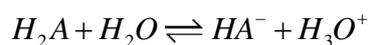
$$2) c = [A^-] \left(\frac{[HA]}{[A^-]} + 1 \right) = [A^-] \left(\frac{h}{K_1} + 1 \right) \Rightarrow [A^-] = \frac{C}{\frac{h}{K_1} + 1} \Rightarrow \boxed{[A^-] = \frac{C \cdot K_1}{h + K_1}}$$

Exemple pour l'acide acétique



A.1.2 Diacide

Soit un diacide faible de concentration $C \geq 10^{-6}$ mol/l et de constante K_1 et K_2 :



On a les équations, avec $h = [H_3O^+]$

Equilibre

$$K_1 = \frac{[HA^-]h}{[H_2A]} \Rightarrow \frac{[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{K_1}{h}$$

$$K_2 = \frac{[A^{2-}]h}{[HA^-]} \Rightarrow \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{K_2}{h} \Rightarrow \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} = \frac{K_1 K_2}{h^2}$$

Bilan de masse $C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

$$1) C = [H_2A] \left(1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} \right) = [H_2A] \left(1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2} \right)$$

$$\Rightarrow [H_2A] = \frac{C}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2}} \Rightarrow \boxed{[H_2A] = \frac{C \cdot h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}}$$

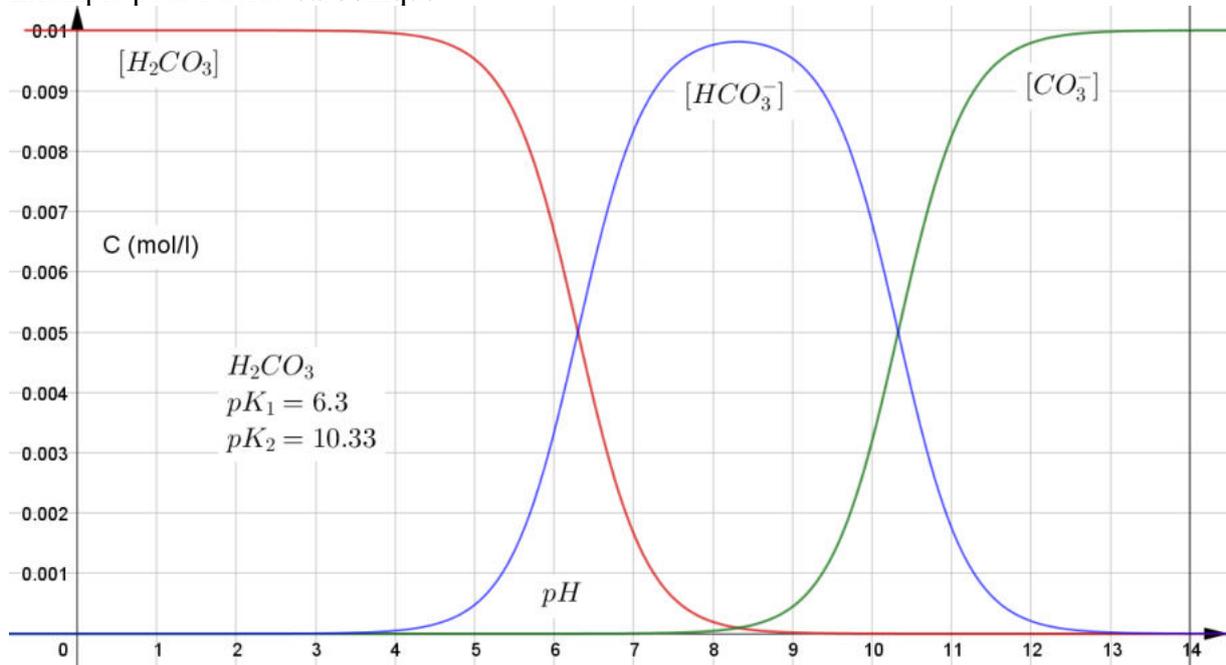
$$2) C = [HA^-] \left(\frac{[H_2A]}{[HA^-]} + 1 + \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \right) = [HA^-] \left(\frac{h}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{h} \right)$$

$$\Rightarrow [HA^-] = \frac{C}{\frac{h}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{h}} \Rightarrow \boxed{[HA^-] = \frac{C \cdot K_1 h}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}}$$

$$3) C = [A^{2-}] \left(\frac{[H_2A]}{[A^{2-}]} + \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} + 1 \right) = [A^{2-}] \left(\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1 \right)$$

$$\Rightarrow [A^{2-}] = \frac{C}{\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1} \Rightarrow \boxed{[A^{2-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}}$$

Exemple pour l'acide carbonique



A.1.3 Triacide

A partir des exemples précédents, il est facile de trouver les formules applicables pour une triacide.

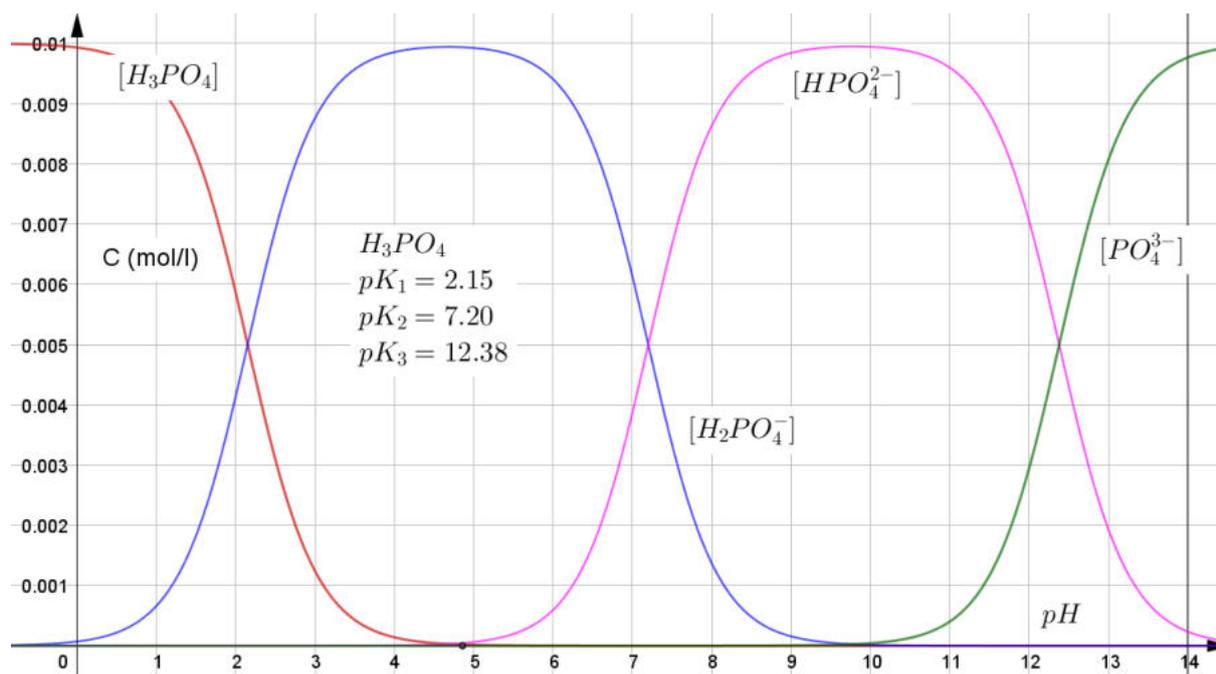
$$1) [H_3A] = \frac{C \cdot h^3}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

$$2) [H_2A^-] = \frac{C \cdot K_1 h^2}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

$$3) [HA^{2-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 h}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

$$4) [A^{3-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 K_3}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

Exemple : acide phosphorique



A.1.3 Tétracide

De même pour un tétracide :

$$1) [H_4A] = \frac{C \cdot h^5}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

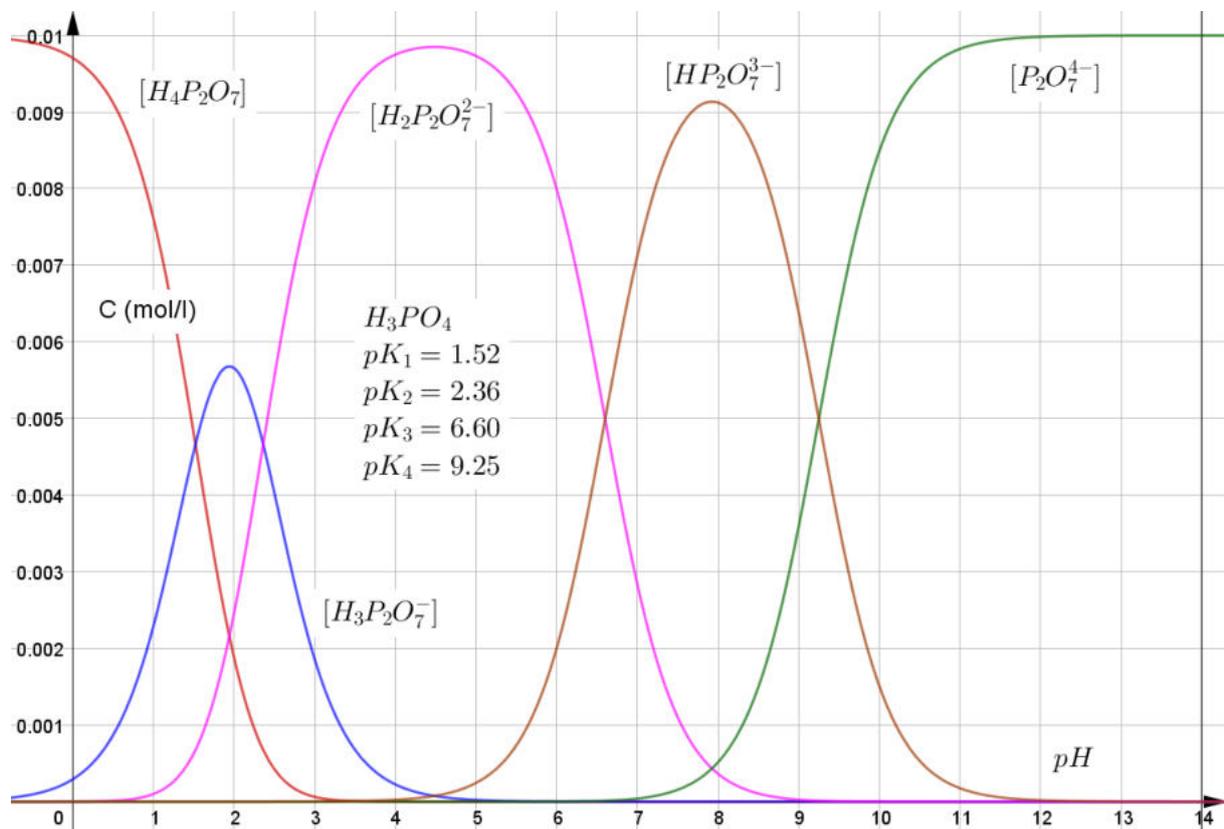
$$2) [H_3A^-] = \frac{C \cdot K_1 h^3}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$3) [H_2A^{2-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 h^2}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$4) [HA^{3-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 K_3 h}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$5) [A^{4-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 K_3 K_4}{h^4 + K_1 h^3 + K_1 K_2 h^2 + K_1 K_2 K_3 h + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Exemple : acide diphasphorique



A.2 Les pH négatifs

Commentaires trouvés sur des forums.

A.2.1 Peut-il avoir des pH négatif ou supérieur à 14 ?

Le potentiel hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique de protons (H^+) solvatés. Notamment, en solution aqueuse, ces protons sont présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé hydronium). Plus couramment, on considère que le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

Définition du pH

En 1909, S.P.L. Sørensen a défini l'acidité d'une solution comme étant le cologarithme décimal de la concentration en ions hydrogène : $pH = -\log[H^+]$. Dans cette notation, p est l'abréviation du mot allemand potenz (potentiel) et H est le symbole de l'hydrogène.

L'introduction du concept d'activité nécessita de redéfinir le pH comme étant le cologarithme décimal de l'activité des ions hydrogènes : $pH = -\log a_{H^+}$ où a_{H^+} est l'activité des ions H^+ solvatés, sans unité. La valeur de l'activité dépend de tous les ions présents dans la solution, il n'y a pas de formule simple.

Pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la relation $pH = -\log[H^+]$ peut être utilisée, en considérant que l'activité est alors égale à la concentration des ions hydrogènes exprimée en moles par litre.

Ces deux définitions sont interchangeables dans le cas de solutions aqueuses diluées. En considérant la molalité, l'équation devient :

$$pH = -\log\left(\frac{m_H \gamma_H}{m_0}\right),$$

où m_H est la concentration en ion hydrogène, γ_H est son coefficient d'activité et $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$. En solution aqueuse, l'écriture H^+ équivaut à H_3O^+ (ion oxonium ou hydronium), en admettant que le proton s'associe à une seule molécule d'eau ; en réalité, plusieurs molécules d'eau peuvent participer à la solvatation du proton.

pH négatif

En conséquence des formules précédentes, lorsque la concentration est très importante, avec une molarité supérieure à 1; ce qui n'a rien d'impossible, le pH devient négatif.

Dans des solutions assez peu concentrées (on dit "aqueuses"), l'acidité est mesurée par la concentration en ions hydronium ou $[H_3O^+]$, car les ions H^+ s'associent avec $[H_2O]$, ce qui pourrait limiter le pH à 0 (molarité égale à 1 : toutes les molécules d'eau ont reçu un ion H^+), mais rien n'empêche l'existence d'ion H^+ en solution dans l'eau à des concentrations supérieures.

Par exemple, les laboratoires peuvent se procurer un acide chlorhydrique [*HCl*] concentré commercial (37% en masse) qui fournit un *pH* d'environ -1,1; de même, une solution saturée en *NaOH* a un *pH* de 15.0.

Les produits plus acides que l'acide sulfurique à 100 %, sont qualifiés de superacides. Le superacide le plus fort connu actuellement est l'Acide fluoroantimonique avec un *pH* de -25.

Evidemment, les acidités inférieures à 0 ou à 1 ou les basicités supérieures à 14 sont rarement rencontrées, même en laboratoire, sans parler des superacides qui sont des curiosités.

A.2.2 Pourquoi on ne peut pas avoir un *pH* négatif dans l'eau ?

Il est possible d'avoir un *pH* négatif (même que la phénolphthaléine devient orange) mais pas dans l'eau (= en solution aqueuse), pourquoi ?

L'éternel débat !

Le *pH* est défini par rapport à l'activité chimique des ions H_3O^+ solvatés par le solvant, donc de formule $[H_3O(H_2O)_n]^+$, en moyenne $n = 6$, on connaît bien les cations de Zundel ($n = 1$) et de Eigen ($n = 3$) mais on en a aussi identifié où $n = 20$.

Dans l'eau, ou n'importe quel autre solvant c'est kif-kif. Le problème des $pH < 0$ c'est le choix de l'état de référence. Où place-t-on le zéro ?

L'activité d'un soluté est défini à partir de son potentiel chimique μ par :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

μ_0 étant le potentiel chimique de l'état de référence. Pour un soluté, l'état de référence est l'état fictif où la molarité est de 1 mol/L et où le soluté est dans le même environnement qu'à dilution infinie. Pour un mélange (solution concentrée), l'état de référence est le corps pur.

« L'état de référence est donc purement conventionnel. La valeur 1 qui lui correspond n'a donc aucune signification intrinsèque et, en particulier, ne peut jouer le rôle de valeur maximale. » Ce qui est vrai... en théorie. Pour un chimiste ayant les yeux rivés sur ses éprouvettes c'est plus compliqué que cela. Un jour quelqu'un m'a dit « la seule réalité physique, c'est le potentiel chimique. » Un $pH < 0$ implique une activité chimique > 1 donc un potentiel chimique inférieur à celui de l'état de référence. The question is : comment les protons d'une solution concentrée (*HCl* 6M) peuvent-ils avoir un potentiel chimique inférieure à ceux d'une solution où ils seraient infiniment dilués ? Peut on être plus dilué que l'infinie dilution ? Ou inversement, plus pur qu'un produit 100% pur ?

On calcule des *pH* négatifs de solutions non-idéales en appliquant des formules en dehors de leurs domaines de validité. Jusqu'à présent, tous les *pH* négatifs que l'on trouve dans la littérature scientifique, sont des valeurs limites calculées à partir de modèles mathématiques comprenant de nombreuses approximations, aucuns modèles ne donnant les mêmes résultats. D'ailleurs lors de ces calculs, le système est traité comme un mélange (pas une solution) dans lequel l'eau n'est même plus le solvant, dans ce cas comment parler de solvation et donc de *pH*. Ceux qui se sont risqués à donner des valeurs expérimentales l'on fait en utilisant des « droites » de calibration qui deviennent courbes dans les domaines où ils mesureraient leur *pH*, ce

qui impliquent forcément des valeurs faussées... Il n'y a donc pas de preuves scientifiques (dignes de ce nom) qui prouveraient l'existence de pH négatifs.

La vérité c'est qu'on ne sait pas décrire PRÉCISEMENT le comportement de solutions de force ionique < 0.6 (salinité équivalente à celle de l'eau de mer) même avec les modèles d'interactions ioniques.

A.3 Résumé des formules

1. Taux d'ionisation et de protonation

Définition : $\alpha = \frac{n_{diss}}{n} = \frac{C_{diss}}{C}$

Relation d'Ostwald : $K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ Acide : $K = K_a$ Base : $K = K_b$

Un acide est considéré comme fort, ($\alpha > 90\%$) si : $\frac{C_a}{K_a} \leq 0.1$ ou $-\log C_a \geq pKa + 1$

Un acide est considéré comme faible,

. Et faiblement ionisé ($\alpha < 10\%$) si : $\frac{C_a}{K_a} \geq 100$ ou $-\log C_a \leq pKa - 2$

. Et fortement ionisé ($10\% > \alpha < 90\%$) si : $0.1 \leq \frac{C_a}{K_a} \leq 100$ ou $pKa - 2 \leq -\log C_a \leq pKa + 1$

2. Acides forts

F1: $pH = -\log C_a$ si $C_a > 10^{-6}$ mol/l

F2: $pH = -\log \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4.K_e}}{2}$ si $10^{-8} < C_a < 10^{-6}$ mol/l

$pH = 7$ si $C_a < 10^{-8}$ mol/l

3. Monoacides faibles

F1: Acide faible peu ionisé ($\alpha \leq 10\%$)

$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a)$ si $\frac{C_a}{K_a} \geq 100$

F2: Acide faible partiellement ionisé ($10\% < \alpha < 90\%$)

$pH = -\log \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$ si $0.1 \leq \frac{C_a}{K_a} \leq 100$

ou $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1-\alpha))$

--- Acide faible totalement ionisé ($\alpha > 90\%$) = acide fort

$pH = -\log C_a$ si $\frac{C_a}{K_a} \leq 0.1$

--- Si $C_a \leq 10^{-8}$, $pH = 7$

F3 Formule générale

$h^3 + K_a h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \Rightarrow pH = -\log h$

4. Bases fortes

F1: $pH = 14 + \log C_b$ si $C_b > 10^{-6}$ mol/l

F2: $pH = -\log \frac{-C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2}$ si $10^{-8} < C_b < 10^{-6}$ mol/l

$pH = 7$ si $C_b < 10^{-8}$ mol/l

5. Bases faibles

Taux de protonation : $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_b}{C_b}}$

F1: Base faible peu protonée ($\alpha \leq 10\%$)

$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b)$ si $\frac{C_b}{K_b} \geq 100$

F2: Base faible très protonée ($10\% < \alpha < 90\%$)

$pH = 14 + \log \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2}$ si $0.1 \leq \frac{C_b}{K_b} \leq 100$

ou $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a - \log(1 - \alpha))$

--- Base fortement protonée ($\alpha > 90\%$)

Elle est considérée comme une base forte

$pH = 14 + \log C_B$ si $\frac{C_B}{K_b} \leq 0.1$

--- Si $C_b \leq 10^{-8}$ mol/l; $pH = 7$

F3 Formule générale

$b^3 + K_b b^2 - (K_b C_b + K_e)b - K_b K_e = 0 \Rightarrow pH = 14 + \log b$

6. Mélanges tampons

F1: Formule d'Hasselbach

$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a}$ si $\begin{cases} 0.1 < \frac{C_b}{C_a} < 10 \\ 3 < pKa < 10 \end{cases}$

F2: Acide faible très ionisé ($10\% < \alpha < 90\%$)

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

si les conditions pour la formule d'Hasselbach ne sont pas remplies

F3 Formule générale

$h^3 + (C_b + K_a)h^2 - (K_e + K_a C_a)h - K_a K_e = 0 \Rightarrow pH = -\log h$

7. Mélanges équimolaires d'acide et de base faibles. $pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$

8. Mélanges d'acides faibles.

1) Si $\frac{K_1 C_1}{K_2 C_2} > 100$, $pH = \frac{1}{2}(pK_1 - \log C_1)$ ou $pH = -\log \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 C_1}}{2}$

2) Si $\frac{K_1 C_1}{K_2 C_2} < 100$, $pH = -\frac{1}{2} \log(K_1 C_1 + K_2 C_2)$

3) Formule générale :

$$h^3 + (K_1 + K_2)h^2 + (K_1 K_2 - K_1 C_1 - K_2 C_2)h - K_1 K_2 (C_1 + C_2) = 0 \Rightarrow pH = -\log h$$

10. Calcul précis du pH

10.1 Activité

Constante d'équilibre : $K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$

Activité : $a = \gamma C$

Activité moyenne : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^a \cdot \gamma_-^b)^{\frac{1}{a+b}}$

Loi de Debye-Hückel : $\log \gamma = -\frac{Az^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$

Force ionique : $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$

Coefficient d'activité : $\log \gamma = -0.509 \cdot \frac{z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

10.2 Calcul précis du pH

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] - \log \gamma_{H_3O^+}$$

Mélanges tampons :

$$pH = pKa + \log \frac{C_b}{C_a} + \log \frac{\gamma_b}{\gamma_a}$$

$$\log \frac{\gamma_b}{\gamma_a} = 0.509 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} (2z_a - 1)$$

A.1 Diagramme de prédominance

A.1.1 Monoacide 1) $[HA] = \frac{c \cdot h}{h + K_1}$ 2) $[A^-] = \frac{c \cdot K_1}{h + K_1}$

A.1.2 Diacide

$$1) [H_2A] = \frac{C \cdot h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2} \quad 2) [HA^-] = \frac{C \cdot K_1 h}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2} \quad 3) [A^{2-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

A.1.3 Triacide

$$1) [H_3A] = \frac{C \cdot h^3}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3} \quad 2) [H_2A^-] = \frac{C \cdot K_1 h^2}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

$$3) [HA^{2-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 h}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3} \quad 4) [A^{3-}] = \frac{C \cdot K_1 K_2 K_3}{h^3 + K_1 h^2 + K_1 K_2 h + K_1 K_2 K_3}$$

A.4 Tableau des pK_a

	HI	I^-		-11
	HBr	Br^-		-9
	$HClO_4$	ClO_4^-		-8
	HCl	Cl^-		-7
	H_2SO_4	HSO_4^-		-3
acides forts (plus forts que H_3O^+) HI, HBr, HCl, $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4		bases négligeables		
hydronium	H_3O^+	H_2O	eau	-1,74
chlorique	$HClO_3$	ClO_3^-	chlorate	-1
trichloroéthanoïque	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	trichloroéthanoate	0,70
chromique	H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	hydrogénochromique	0,74
hexaqua thallium(III)	$Tl(H_2O)_6^{3+}$	$Tl(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo thallium(III)	1,14
oxalique	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	Hydrogénoxalate	1,27
dichloroéthanoïque	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	dichloroéthanoate	1,30
oxalique	$HOCCOOH$	$HOCCOO^-$	hydrogénéoxalate	1,30
diphosphorique	$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$	trihydrogénodiphosphate	1,52
sulfureux	H_2SO_3	$H_2SO_3^-$	hydrogénosulfite	1,76
hydrogénosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	sulfate	1,92
chloreux	$HClO_2$	ClO_2^-	chlorite	2,0
phosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^{2-}$	dihydrogénophosphate	2,15
trihydrogénodiphosphate	$H_3P_2O_7^-$	$H_2P_2O_7^-$	dihydrogénodiphosphate	2,36
fluoréthanoïque	CH_2FCOOH	CH_2FCOO^-	fluoréthanoate	2,57
hexaqua gallium(III)	$Ga(H_2O)_6^{3+}$	$Ga(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo gallium(III)	2,62
chloroéthanoïque	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	chloroéthanoate	2,86
bromoéthanoate	$CH_2BrCOOH$	CH_2BrCOO^-	bromoéthanoate	2,90
hexaqua vanadium(III)	$V(H_2O)_6^{3+}$	$V(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo vanadium(III)	2,92
hexaqua fer(III)	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo fer(III)	3,0
fluorhydrique	HF	F^-	fluorure	3,14
iodoéthanoïque	CH_2ICOOH	CH_2ICOO^-	iodoéthanoate	3,16
nitreux	HNO_2	NO_2^-	nitrite	3,29
cyanique	HOCN	OCN^-	cyanate	3,66
hexaqua indium(III)	$In(H_2O)_6^{3+}$	$In(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo indium(III)	3,7
méthanoïque	$HCOOH$	$HCOO^-$	méthanoate	3,75
lactique	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	lactate	3,86
benzoïque	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	benzoate	4,20
hydrogénéoxalique	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	oxalate	4,27
anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	aniline	4,58
éthanoïque	CH_3COOH	CH_3COO^-	éthanoate	4,76
propanoïque	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	propanoate	4,87
hexaqua scandium(III)	$Sc(H_2O)_6^{3+}$	$Sc(OH)(H_2O)_5^{2+}$	pentaqua hydroxo scandium(III)	4,93

hexaqua aluminium(III)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	pentaqua hydroxo aluminium(III)	4,95
pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,18
hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	hydrogénocarbonate	6,35
hydrogénochromate	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}	chromate	6,49
dihydrogénéodiphosphate	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	hydrogénéodiphosphate	6,60
hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	sulfite	7,19
dihydrogénophosphate	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	hydrogénophosphate	7,20
sulfhydrique	H_2S	HS^-	hydrogénosulfure	7,24
hypochloreux	HClO	ClO^-	hypochlorite	7,30
hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	8,02
hydrazineammonium	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	hydrazine	8,48
hexaqua zinc(II)	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	pentaqua hydroxo zinc(II)	8,96
hexaqua cadmium(II)	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	pentaqua hydroxo cadmium(II)	9,0
borique	H_3BO_3	H_2BO_3^-	borate	9,23
hydrogénophosphate	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	diphosphate	9,25
ammonium	NH_4^+	NH_3	ammoniac	9,25
cyanhydrique	HCN	CN^-	cyanure	9,31
anilinium	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	aniline	9,37
triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,90
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	phénolate	10,0
hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	carbonate	10,33
R-ammonium	$\text{R}-\text{NH}_3^+$	$\text{R}-\text{NH}_2$	amine	10,61
éthylammonium	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	éthylamine	10,67
méthylammonium	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthylamine	10,72
diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	diéthylamine	11,00
diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	11,02
	H_2O_2	HO_2^-		11,60
hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	phosphate	12,38
hydrogénosulfure	HS^-	S^{2-}	sulfure	14,92
eau	H_2O	OH^-	hydroxyde	15,75

acides négligeables		bases fortes (plus fortes que OH^-) O^{2-} , NH_2^- , alcoolate	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^-$	15,90
	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$	26
	OH^-	O^{2-}	29
	NH_3	NH_2^-	36
	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$	42

Source internet.

pK_a de dissociation des acides faibles à 25 °C

		pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
acide borique	H ₃ BO ₃	9,23	12,74	13,80	
acide carbonique	H ₂ CO ₃	6,35	10,33		
acide cyanhydrique	HCN	8,68			
acide nitreux	HNO ₂	3,29			
acide phosphorique	H ₃ PO ₄	2,15	7,20	12,38	
acide diphosphorique	H ₄ P ₂ O ₇	1,52	2,36	6,60	9,25
acide sulfhydrique	H ₂ S	7,24	14,92		
acide sulfureux	H ₂ SO ₃	1,76	7,19		
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	(1)	1,92		
acide fluorhydrique	HF	3,14			
acide hypochloreux	HOCl	7,43			
acide hypobromeux	HOBr	8,70			
acide hypoiodeux	HOI	10,64			
acide chromique	H ₂ CrO ₄	0,74	6,49		
acide formique	H-COOH	3,75			
acide acétique	CH ₃ -COOH	4,76			
acide lactique	CH ₃ -CHOH-COOH	3,86			
phénol	C ₆ H ₅ -OH	10,00			
acide oxalique	HOOC-COOH	1,27	4,27		
acide malonique	HOOC-CH ₂ -COOH	2,85	5,70		
acide tartrique	HOOC-(CHOH) ₂ -COOH	3,04	4,37		
acide citrique	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃	3,13	4,76	6,40	
E.D.T.A. (2)	C ₆ H ₁₂ N ₂ (COOH) ₄	2,00	2,68	6,16	10,26

(1) la première fonction est totalement dissociée.
 (2) acide éthylènediaminetétraacétique.

pK_b de dissociation des bases faibles à 25 °C

		pK _b
ammoniac	NH ₃	4,75
hydroxylamine	NH ₂ OH	5,98
hydrazine	H ₂ N-NH ₂	5,52
méthylamine	CH ₃ -NH ₂	3,39
éthylamine	C ₂ H ₅ -NH ₂	3,25
diéthylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	3,02
triéthylamine	(C ₂ H ₅) ₃ N	3,24
aniline	C ₆ H ₅ -NH ₂	9,42
pyridine	C ₅ H ₅ N	8,82
morphine	C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	5,79
codéine	C ₁₈ H ₂₁ O ₃ N	5,79
strychnine	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	5,74

Université de Namur

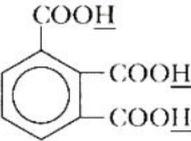
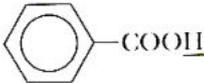
pK des acides aminés protéiques

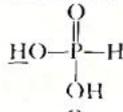
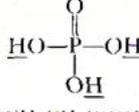
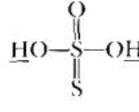
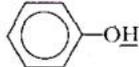
<i>Nom</i>	<i>Symbole</i>	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Acides aminés neutres				
<i>Alanine</i>	Ala	2,35	9,87	
<i>Asparagine</i>	Asn	2,21	8,85	
<i>Glutamine</i>	Gln	2,02	9,28	
<i>Glycine</i>	Gly	2,35	9,78	
<i>Isoleucine</i>	Ile	2,32	9,76	
<i>Leucine</i>	Leu	2,33	9,74	
<i>Méthionine</i>	Met	2,28	9,21	
<i>Phénylalanine</i>	Phe	2,58	9,24	
<i>Proline</i>	Pro	2,00	10,60	
<i>Sérine</i>	Ser	2,21	9,15	
<i>Thréonine</i>	Thr	2,09	9,10	
<i>Tryptophane</i>	Trp	2,38	9,39	
<i>Valine</i>	Val	2,29	9,72	
Acides aminés acides				
<i>Acide aspartique</i>	Asp	2,10	3,86*	9,82
<i>Acide glutamique</i>	Glu	2,10	4,07*	9,47
<i>Cystéine</i>	Cys	1,96	8,36	10,28*
<i>Tyrosine</i>	Tyr	2,20	9,11	10,07*
Acides aminés basiques				
<i>Arginine</i>	Arg	2,01	9,04	12,48*
<i>Histidine</i>	His	1,77	6,10*	9,18
<i>Lysine</i>	Lys	2,18	8,95	10,53*

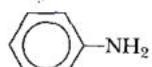
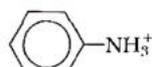
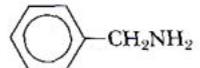
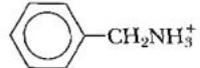
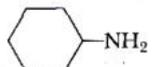
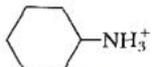
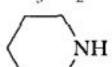
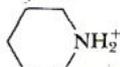
* : pK correspondant à la chaîne latérale

Maurice Griffé « Chimie »

Constantes de dissociation acide de divers acides faibles et constantes de protonation de diverses bases faibles dans l'eau à 25 °C

Nom	Formule*	K_a/M	pK_a
Acide acétique	CH_3COOH	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Acide arsénique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$6,0 \times 10^{-3}$ $1,10 \times 10^{-7}$ $4,0 \times 10^{-12}$	2,22 6,96 11,40
Acide azothydrique (azoture d'hydrogène)	HN_3	$1,91 \times 10^{-5}$	4,72
Acide benzène-1,2,3-tricarboxylique (acide trimellitique)		$1,32 \times 10^{-3}$ $1,78 \times 10^{-5}$ $7,4 \times 10^{-8}$	2,88 4,75 7,13
Acide benzoïque		$6,46 \times 10^{-5}$	4,19
Acide bromoacétique	BrCH_2COOH	$1,25 \times 10^{-3}$	2,90
Acide butanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,52 \times 10^{-5}$	4,82
Acide carbonique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$4,45 \times 10^{-7}$ $4,69 \times 10^{-11}$	6,35 10,33
Acide chloreux	$\text{O} = \text{Cl}-\text{OH}$	$1,15 \times 10^{-2}$	1,94
Acide chloroacétique	ClCH_2COOH	$1,35 \times 10^{-3}$	2,87
Acide cyanhydrique	HCN	$4,79 \times 10^{-10}$	9,32
Acide cyanique	HCNO	$2,19 \times 10^{-4}$	3,66
Acide dichloroacétique	Cl_2CHCOOH	$5,5 \times 10^{-2}$	1,26
Acide formique	HCOOH	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
Acide fluorhydrique	HF	$6,76 \times 10^{-4}$	3,17
Acide hypobromeux	HOBr	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Acide hypochloreux	HOCl	$3,0 \times 10^{-8}$	7,52
Acide hypoiodeux	HOI	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64
Acide iodique	HIO_3	0,157	0,80
Acide lactique	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	$1,41 \times 10^{-4}$	3,85
Acide nitreux	HNO_2	$4,47 \times 10^{-4}$	3,35
Acide oxalique	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$5,37 \times 10^{-2}$ $5,37 \times 10^{-5}$	1,27 4,27

Nom	Formule*	K_a/M	pK_a
Acide phosphoreux		$6,3 \times 10^{-2}$ $2,57 \times 10^{-7}$	1,20 6,59
Acide phosphorique		$7,08 \times 10^{-3}$ $6,17 \times 10^{-8}$ $4,37 \times 10^{-13}$	2,15 7,21 12,36
Acide propanoïque	CH_3CH_2COOH	$1,35 \times 10^{-5}$	4,87
Acide sulfhydrique	H_2SO_3	$9,12 \times 10^{-8}$ $1,2 \times 10^{-13}$	7,04 12,92
Acide sulfureux	H_2SO_3	$1,54 \times 10^{-2}$ $6,6 \times 10^{-8}$	1,81 7,18
Acide sulfurique	H_2SO_4	— $1,0 \times 10^{-2}$	— 2,00
Acide thiocyanhydrique	$HSCN$	0,13	0,89
Acide thiosulfurique		0,3 3×10^{-2}	0,52 1,52
Phénol		$1,0 \times 10^{-10}$	10,00

Nom	Formule	Forme protonnée	K_b/M	pK_b
2-Aminoéthanol (éthanolamine)	$HOCH_2CH_2NH_2$	$HOCH_2CH_2NH_3^+$	$3,15 \times 10^{-5}$	4,50
Ammoniac	NH_3	NH_4^+	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
Aniline			$4,17 \times 10^{-10}$	9,38
Benzylamine			$2,24 \times 10^{-5}$	4,65
Butylamine	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+$	$4,37 \times 10^{-4}$	3,36
Cyclohexylamine			$4,37 \times 10^{-4}$	3,36
Diéthylamine	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	$8,51 \times 10^{-4}$	3,07
Diméthylamine	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$5,81 \times 10^{-4}$	3,24
Éthylamine	$CH_3CH_2NH_2$	$CH_3CH_2NH_3^+$	$4,27 \times 10^{-4}$	3,37
Hydroxylamine	$HONH_2$	$HONH_3^+$	$1,07 \times 10^{-8}$	7,97
Méthylamine	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$	$4,59 \times 10^{-4}$	3,34
Pipéridine			$1,33 \times 10^{-3}$	2,88
Propylamine	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	$3,68 \times 10^{-4}$	3,43
Pyridine			$1,46 \times 10^{-9}$	8,84
Triméthylamine	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_3NH^+$	$6,11 \times 10^{-5}$	4,21

* Les protons acides sont soulignés.

Source : McQuarrie-Rock, Chimie Générale