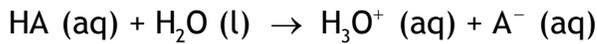


Détermination du pH de la solution d'un acide faible

Réactions chimiques



Constantes d'équilibre

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} \gamma_{\text{A}^-} \frac{[\text{A}^-]}{c^0}}{\gamma_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{c^0}}$$

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} \gamma_{\text{OH}^-} \frac{[\text{OH}^-]}{c^0}$$

que l'on écrit plutôt :

$$K'_a = K_a \frac{\gamma_{\text{HA}} c^0}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

$$K'_w = K_w \frac{c^{02}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (2)$$

Conditions initiales

On prépare une solution de force ionique inférieure à 0.1, en dissolvant c_T moles par litre d'un acide HA dans de l'eau initialement pure.

Conservation de la matière

$$c_T = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

Électroneutralité de la solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (4)$$

Détermination du pH

Première hypothèse simplificatrice: HA est un acide et ses solutions ont un pH inférieur à 6. Si c'est le cas, la concentration de OH^- est au moins 100 fois plus petite de celle de H_3O^+ et :

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

On a alors :

$$\begin{aligned}
(4) & \Rightarrow [A^-] \approx [H_3O^+] \\
(3) & \Rightarrow [HA] = c_T - [A^-] \approx c_T - [H_3O^+] \\
(1) & \Rightarrow K'_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_T - [H_3O^+]} \\
& \Rightarrow K'_a c_T - K'_a [H_3O^+] = [H_3O^+]^2 \\
& \Rightarrow [H_3O^+]^2 + K'_a [H_3O^+] - K'_a c_T = 0 \\
& \Rightarrow [H_3O^+] \approx \frac{-K'_a \pm \sqrt{K_a'^2 + 4K'_a c_T}}{2} \tag{9}
\end{aligned}$$

Seule la racine positive possède un sens ici. Si le résultat est inférieur à 10^{-6} M, le pH est inférieur à 6 et l'hypothèse est validée a posteriori.

Deuxième hypothèse: Si HA est un acide dont les solutions ont un pH inférieur à 6, mais un acide faible, il est peu dissocié et reste essentiellement sous forme HA en solution :

$$\begin{aligned}
[H_3O^+] & \gg [OH^-] \\
[HA] & \gg [A^-]
\end{aligned}$$

On a alors :

$$\begin{aligned}
(4) & \Rightarrow [A^-] \approx [H_3O^+] \\
(3) & \Rightarrow [HA] \approx c_T \\
(1) & \Rightarrow K'_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_T} \\
& \Rightarrow K'_a c_T = [H_3O^+]^2 \\
& \Rightarrow [H_3O^+] \approx \sqrt{K'_a c_T} \tag{10}
\end{aligned}$$

Cette hypothèse est validée a posteriori si la fraction dissociée α (appelée aussi degré de dissociation) est faible :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_T} = \frac{[H_3O^+] - [OH^-]}{c_T} < \text{quelques \%}$$