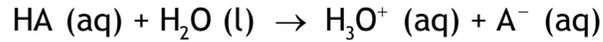


Détermination du pH de la solution d'un acide fort

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.

Réactions chimiques



Constantes d'équilibre

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

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

qu'on écrit plutôt :

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

$$K'_w = K_w \frac{c^{o2}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (2)$$

Conservation de la matière

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

Électroneutralité de la solution

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

Hypothèses simplificatrices

Première hypothèse : L'équilibre de dissociation d'un acide fort est déplacé vers les produits ($K_a > 1$). HA est essentiellement entièrement dissocié et :

$$[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$$

(3) $\Rightarrow c_T \approx [\text{A}^-]$

$$\begin{aligned}
(4) \quad &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_T + [\text{OH}^-] \\
+(2) \quad &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_T + \frac{K'_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\
&\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_T[\text{H}_3\text{O}^+] - K'_w = 0 \\
&\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_T \pm \sqrt{c_T^2 + 4K'_w}}{2} \tag{5}
\end{aligned}$$

Ici seule la racine positive possède un sens.

Pour valider a posteriori l'hypothèse, on se sert du résultat pour calculer la concentration de A- par l'équation 4, puis celle de HA par l'équation 3. On vérifie ensuite si on a bien

$$[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$$

Deuxième hypothèse : HA est un acide fort, qui est pratiquement entièrement dissocié et de plus, ses solutions ont un pH inférieur à 6:

$$[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$$

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

On a alors :

$$(3) \quad \Rightarrow c_T \approx [\text{A}^-]$$

$$(4) \quad \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_T \tag{6}$$

Cette hypothèse additionnelle est validée a posteriori si le pH est inférieur à 6.