

## Caculs de pH – fiche méthode

Deux méthodes **distinctes** vous sont enseignées en cours de 1C002 pour les calculs de pH, ne les confondez pas ! Il s'agit, pour la première, d'une méthode où l'on utilise des formules simplifiées pour le calcul du pH, et pour la seconde de la méthode de la Réaction Prépondérante (RP).

### • 1<sup>ère</sup> méthode : formules simplifiées :

Validité : Cette méthode est applicable dans les "cas simples" suivants, et son utilisation est recommandée dans ces cas si on vous en laisse le choix :

1. **un seul acide** (fort ou faible) ou **une seule base** présent en solution ;
2. mélange d'un acide fort et d'un acide faible en concentrations similaires, ou avec une concentration de l'acide fort supérieure à celle de l'acide faible : dans ce cas, on suppose que c'est **l'acide fort qui impose le pH**, l'acide faible est ainsi négligé ce qui nous ramène au cas précédent ;
3. idem cas 2), mais pour un mélange d'une base forte avec une base faible.

Principe : L'application de la méthode consiste à suivre, dans l'ordre, les étapes suivantes :

1. A partir d'un état initial donné correspondant à l'un des trois cas de figure listés précédemment, on identifie une espèce acido-basique que l'on va supposer imposer le pH,<sup>1</sup> et l'on applique l'une des quatre formules ci-dessous pour obtenir le pH ;
2. On vérifie ensuite, donc **a posteriori**, les conditions de validité de la formule, colonne de droite dans le tableau :
  - a. Si ces conditions sont toutes vérifiées, alors la valeur du pH est validée.
  - b. Si l'une des conditions n'est pas vérifiée, alors on se ramène à l'un des "cas complexes" qui conduira à la résolution d'une équation du 2<sup>nd</sup> ou du 3<sup>ème</sup> degré pour déterminer le pH.

	Formule de pH	Limites de validité
<b>Acide fort</b>	$\text{pH}_{\text{AF}} = -\log \frac{C_a}{C^{\circ}}$	$\text{pH} \leq 6,5$
<b>Acide faible</b>	$\text{pH}_{\text{Af}} \approx -\frac{1}{2} \left( \text{pK}_a - \log \frac{C_a}{C^{\circ}} \right)$	$\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$
<b>Base forte</b>	$\text{pH}_{\text{BF}} = \text{pK}_e + \log \frac{C_b}{C^{\circ}}$	$\text{pH} \geq 7,5$
<b>Base faible</b>	$\text{pH}_{\text{Bf}} \approx \frac{1}{2} \left( \text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C^{\circ}} \right)$	$\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$

<sup>1</sup> S'il n'y a aucune espèce acido-basique, alors le pH sera celui de l'eau pure : 7.

• **2<sup>de</sup> méthode : méthode de la RP :**

Validité : Cette méthode est valable dans tous les cas de figure, et son utilisation est recommandée dans les cas qui ne peuvent pas être traités avec la 1<sup>ère</sup> méthode (mélanges complexes d'acides et de bases en particulier).

Principe : L'application de la méthode consiste à suivre, dans l'ordre, les étapes suivantes :

1. Placer les différents couples acido-basiques de la solution sur une échelle de pKa, et entourer les espèces présentes en quantités non négligeables.
2. Y a-t-il une ou plusieurs réactions a priori quantitatives (règle du gamma) ?
  - a. Oui : calculer leurs constantes<sup>2</sup>, faire le bilan pour la réaction de plus grande constante (plus grand gamma), et retour à l'étape 1 (nouveau bilan).
  - b. Non : passer à l'étape 3.
3. Ecrire tous les équilibres acide-base possibles, calculer l'avancement pour ces équilibres supposés seuls. Ajouter dans la liste des avancement celui d'un éventuel acide fort ou base forte (x~C).
4. Identifier la RP : réaction qui possède l'avancement au moins 10 fois supérieur aux avancements de tous les autres transferts de protons. Faire le bilan de matière.
5. Calculer le pH à partir du bilan de matière de la RP, avec l'une des formules usuelles.<sup>3</sup>

---

<sup>2</sup> Si  $K > 10^4$  la réaction est supposée totale

<sup>3</sup>  $\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$  si c'est  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui apparaît dans la RP,  $\text{pH} = 14 + \log(\text{OH}^-)$  si c'est  $\text{OH}^-$ .