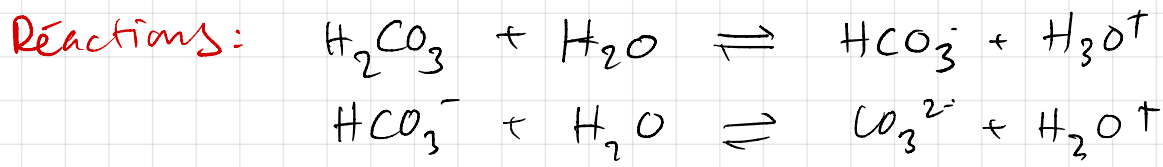


Problème

pH d'une solution de acide carbonique
ex: 10 mM

Réactions:



1) Liste d'espèces H_2CO_3 H_3O^+
 HCO_3^- OH^-
 CO_3^{2-}

2) Nombre d'inconnues (5) $\rightarrow$ 5 equations.

3) Equations

équilibres $\left\{ \begin{array}{l} 1) [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{a1} \\ 2) [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCO}_3^-] = K_{a2} \\ 3) [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/(K_w)^2 = K_e = 10^{-14} \end{array} \right.$

bilan des charges

4) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$

bilan des espèces

5) $\underbrace{[\text{H}_2\text{CO}_3]}_{C_a \text{ conc. analytique}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

Approximations

1) cnc. d'acide / de base est GRANDE:

$\rightarrow$ contribution de autoprotolyse de l'eau $\Rightarrow$ NEGLIGEABLE!

acide cnc: ~~$[\text{OH}^-]$~~ } dans le bilan des charges
base cnc: ~~$[\text{H}_3\text{O}^+]$~~

Justification

$$C_a (\text{acide/base}) \geq 10^{-6} \text{ M}$$

vérification à posteriori

$\rightarrow$ calc $[\text{OH}^-]$; $[\text{H}_3\text{O}^+]$

2) acide / base est FAIBLE et conc. est GRANDE

$[HA]$ grande ; pK_a grande $[HA] \gg [A^-]$

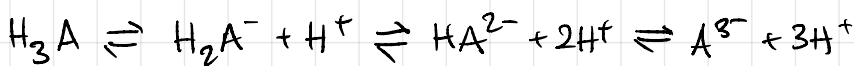
↳ $[A^-]$ peut être négligée dans bilan d'espèces
et $[HA] = c_a$

Justification: $pC = -\log(c_a/c_0)$ (définition)

si $pC < pK_a - 1$: on peut tenir l'approxim.

vérification à posteriori $[A^-]; [AH]$

3) acide / base polyprotique



$pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{a3}$

seul premier équilibre est considéré

↳ si différence est grande!

Justification : la différence entre deux
 pK_a successives:

$$\Delta pK_a > 3$$

vérification à posteriori : calc. $[HA^{2-}], [A^{3-}]$

comp. avec $[H_2A^-]; [HA^{2-}]$

estime erreur

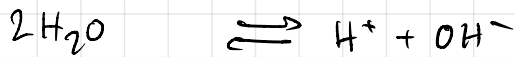
→ même stratégie avec base polyprotique.

pH de solution d'acide fort



acide fort:

→ entièrement dissocié



autoprotolyse de l'eau

Espèces : $[A^-], [H^+], [OH^-]$ → 3 inconnues, 3 équations

Equations :

1) autoprot. de l'eau

$$K_e = [H^+][OH^-] / (c^0)^2$$

2) bilan de charges

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+]$$

3) bilan d'espèces

$$[HA]_a = C_a = [A^-]$$

Subst 3) dans 2) $\Rightarrow [OH^-] = [H^+] - C_a$

Subst dans 1) $\Rightarrow K_e = [H^+] \cdot \{[H^+] - C_a\} / (c^0)^2$

$$\Rightarrow K_e (c^0)^2 = [H^+]^2 - C_a [H^+] \quad \text{2ème degré} \quad \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$0 = [H^+]^2 - C_a [H^+] - K_e (c^0)^2$$

$$[H^+] = \frac{C_a}{2} + \sqrt{\frac{C_a^2}{4} + K_e (c^0)^2}$$

Approximation :

négliger autoprot. de l'eau

$$[H^+] = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{HA}$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]$$

$$[H^+]_{HA} = [A^-]$$

Approx

$$\rightarrow [H^+]_{HA} \gg [H^+]_{H_2O}$$

$$\Rightarrow [A^-] \gg [OH^-]$$

→ bilan des charges : $[A^-] \simeq [H^+]$

et : $C_a = [A^-] \simeq [H^+]$

$$pH = -\log([H^+]/c^0) \simeq -\log(C_a/c^0) \simeq \underline{pC_a}$$

vérifier!