

DE LA BONNE APPLICATION DE LA THEORIE DE BRONSTED POUR LE CALCUL DU pH

H. Ferid AYEDI et Jean Louis JANIER DUBRY
Département de Chimie - Faculté des Sciences et Techniques de Sfax - Sfax - Tunisie

Chaque enseignant a eu l'occasion de constater, à quelque niveau que ce soit, la difficulté que représente le calcul du pH d'une solution d'électrolyte.

Cette difficulté rencontrée par les étudiants a deux origines :

— L'étudiant n'a généralement pas une vue globale du problème. Il traite chaque cas "coup par coup", comme autant de cas particuliers. Il est surpris, par exemple, de constater que le pH d'une solution d'acide acétique ou de chlorure d'ammonium (dans des conditions comparables) est donné, dans les deux cas, par la même relation.

— Les approximations généralement utilisées, pour simplifier le problème, nécessitent un "sens chimique" suffisamment développé. En début de scolarité surtout, l'étudiant n'a pas une maturité suffisante pour être à l'aise avec les subtilités qui président aux raisonnements proposés.

Notre objectif est donc de présenter ici des éclaircissements dans ces deux domaines. Nous nous proposons de montrer que :

1 - L'application correcte d'une théorie générale (en l'occurrence la Théorie de Bronsted) permet de résoudre l'ensemble des problèmes à propos du pH, avec la plus grande rigueur.

2 - L'emploi de méthodes graphiques peut permettre de :

- . cerner les approximations légitimes à effectuer, la discussion étant effectuée une fois pour toute.
- . évaluer le pH d'une solution d'électrolyte avec une approximation au moins égale aux erreurs expérimentales.

En revanche, notre but n'est pas de présenter ici, de manière exhaustive la Théorie de Bronsted. Elle figure dans tous les ouvrages spécialisés et de nombreux articles rappellent les caractéristiques de cette Théorie (1-9). Indiquons cependant pour mémoire les "idées force" fondamentales qui constituent la structure de cet édifice.

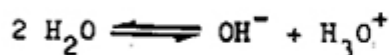
- 1 - Un acide selon Bronsted est une particule, chargée ou non, capable de céder un cation hydrogène.
- 2 - Une base selon Bronsted est une particule, chargée ou non, capable de capter un cation hydrogène.
- 3 - De ces deux définitions il ressort qu'à chaque acide correspond une base conjuguée et réciproquement.
- 4 - Le solvant est amphotère. Il joue aussi bien le rôle d'acide que celui de base. H_2O , par exemple, est l'acide conjugué de OH^- et la base conjuguée de H_3O^+
- 5 - Chaque système se présente comme un "double équilibre acide-base", c'est à dire comme une compétition entre deux bases pour capter le proton et donner les acides conjugués correspondants.

Si l'on considère le cas d'un acide faible HA en solution aqueuse, sa dissociation s'écrira :



Cette formulation traduit la compétition entre A et H₂O pour former respectivement HA et H₃O

L'équilibre :



est également une formulation de ce type.

Il est aisé de concevoir que, d'une façon générale, le pH d'une solution d'électrolyte dépend de deux facteurs essentiels :

1 - La force relative des acides (ou des bases) mises en jeu (c'est à dire les valeurs des constantes d'acidité (K_A) des couples acide-base considérés) dans le solvant envisagé.

2 - La concentration des espèces mises en jeu.

Pour simplifier la suite de notre démonstration nous nous limiterons à un exemple simple : celui d'une solution aqueuse d'un acide faible HA. La constante d'acidité K_A du couple acide-base, et la concentration initiale C sont supposées connues. Il est évident que les idées avancées sont valables pour tout autre système, l'extrapolation étant le plus souvent évidente.

I. APPROCHE METHODOLOGIQUE

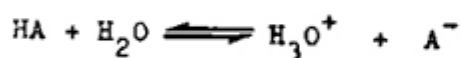
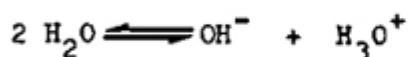
Le problème général du calcul du pH d'une solution d'électrolyte revient, en fait, à l'étude classique des équilibres simultanés en solution.

La résolution de tels systèmes est traitée de façon complète par BUTLER (10). Elle consiste à poser le problème sous forme d'un système mathématique présentant autant d'équations que d'inconnues.

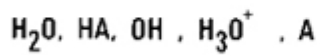
Cette approche rigoureuse du problème séduit généralement les étudiants auxquels nous proposons la démarche suivante.

a - **Description macroscopique du système :**

Dans l'exemple considéré :



b - **Recensement des espèces présentes au sein de la solution :**



En général, la solution aqueuse est réalisée par introduction de l'électrolyte dans un volume d'eau suffisamment important pour que la molarité en eau H₂O reste constante.

Dans ces conditions :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,55\dots$$

[H₂O] ne constitue donc pas, à proprement parlé, une inconnue.

On est conduit à rechercher quatre équations indépendantes en conformité avec le nombre d'inconnues

c - Conservation de la matière :

Il s'agit d'une écriture particulière du principe de Lavoisier.

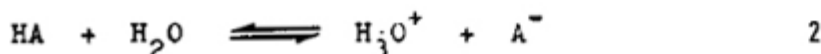
$$C = [HA] + [A^-] \quad 1$$

d - Echange protonique (P.B.E.) :

Nombreux sont les ouvrages, même parmi les derniers publiés, qui ignorent la relation d'échange protonique (7-10). Cette dernière est généralement remplacée, pour la quasi majorité des auteurs, par la relation d'électroneutralité. Il n'y a certes pas lieu de mettre en question la validité de cette relation bien que l'on omette d'insister sur l'absence, d'une façon générale, de l'électroneutralité locale.

Cependant, la Théorie de Bronsted étant retenue, il est souhaitable que la formulation phénoménologique du système traduise parfaitement l'ensemble des notions qui s'y rattache, en particulier, la définition des acides et des bases. C'est du reste la relation d'échange protonique (Proton Balance Equation ou P.B.E.) (4, 11, 12) qui permet la traduction quantitative de ces définitions.

Dans le cadre de la réaction :



la notion d'échange s'exprime par :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Ce qui traduit que, pour chaque H_3O^+ formé, il y a autant de base délivrée.

Il est à remarquer, que, dans ce cas, comme d'ailleurs pour un solvant pur, les solutions d'acide ou de base forte ainsi que pour celles de base faible (de telles solutions se traitent comme celles de l'acide conjugué), la P.B.E. est identique dans son écriture à la relation d'électroneutralité. Toutefois cette dernière n'a aucune utilité dans le cas des sels : ceux-ci ne sont d'ailleurs pas définis de façon spécifique dans la théorie de Bronsted

Ainsi, pour une solution d'acétate de sodium, par exemple, que l'on doit considérer comme l'association (dans le rapport stoechiométrique indiqué par la formule moléculaire du sel) de l'acide très faible $Na^+ \cdot H_2O$ et de la base moyenne l'anion acétate peut réagir uniquement sur le solvant et la P.B.E. s'écrit :

$$[H_3O^+] + [CH_3COOH] = [OH^-]$$

car seul l'équilibre :



Intervient, l'acide très faible $Na^+ \cdot H_2O$ étant inerte vis à vis du solvant. De la sorte, la concentration en acide acétique qui intervient dans la P.B.E. traduit le fait que la base n'a fixé qu'un seul proton.

A noter que l'on n'introduit pas, dans le système, de relation indépendante supplémentaire en introduisant la P.B.E. mais on ne fait que traduire correctement les faits expérimentaux. Dans le cas de la solution d'acétate de sodium par exemple, la P.B.E. apparaît comme une combinaison linéaire de la relation d'électroneutralité et de celle de la conservation de la matière.

e - Application de la loi d'action de masse :

Il s'agit, en fait, de traduire l'expression des constantes conventionnelles qui découlent elles mêmes directement de l'application de la loi d'action de masse aux équilibres recensés au §a-

Dans le cas présent

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad 3$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad 4$$

L'ensemble des quatre relations établies constitue le système mathématique recherché. Il est donc possible, à ce niveau, de déterminer, en toute rigueur et sans approximation, la valeur de chacune des variables.

En effet :

D'après 2

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Compte tenu de 3:

$$[A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \quad 5$$

D'après 1: $[HA] = c - [A^-]$

d'où: $[HA] = c - [H_3O^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$ 6

En portant 5 et 6 dans la relation 4, on obtient une relation dont $[H_3O^+]$ est la seule inconnue.

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \left[[H_3O^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \right]}{\left[c - [H_3O^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \right]}$$

En développant, on obtient:

$$[H_3O^+]^3 + K_A [H_3O^+]^2 - (K_{H_2O} + K_A c) [H_3O^+] - K_A K_{H_2O} = 0 \quad 7$$

La résolution de cette équation conduit donc à la valeur rigoureuse de $[H_3O^+]$ et, par la même, à la valeur des concentrations de toutes les autres espèces présentes.

Force est de constater que, même pour le cas aussi simple que celui d'un acide faible en solution aqueuse, on est amené à résoudre un problème fastidieux : la résolution d'une équation du troisième degré. Il est nécessaire, en fait, pour simplifier ce problème, de procéder à des approximations dont la légitimité sera justifiée a posteriori ; et là commence le désarroi de l'étudiant !

On oublie également d'indiquer que, pour exécuter "à coup sûr" ces approximations, il est quasiment nécessaire d'avoir une idée parfois assez précise du résultat recherché.

Quelles sont, pour cet exemple qui nous intéresse, les approximations possibles ?

1 - D'après les équations écrites au §a- il ressort que la solution est acide.

Si l'acide est suffisamment fort,
et ou suffisamment concentré,
on peut écrire (il suffit que le pH soit inférieur à six pour que l'erreur soit inférieur à 1%)

$$[OH^-] \ll [H_3O^+]$$

Le problème revient donc à la résolution d'une équation du second degré en $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+]^2 + K_A [H_3O^+] - K_A C = 0 \quad 8$$

2 - Au contraire,

Si l'acide est suffisamment faible,
et ou suffisamment dilué,

il est légitime de négliger la fraction d'acide dissocié devant celle restée sous forme entière. On peut discuter des proportions relatives de $[A^-]$ et de $[HA]$ c'est à dire du rapport :

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$

Cette évaluation est facile si l'on a une idée précise de la valeur du pH attendu.

On trouve :

$$[H_3O^+] = (CK_A + K_{H_2O})^{1/2} \quad 9$$

3 - Dans certains cas, et c'est celui qui est parfois traité exclusivement devant les étudiants, les deux approximations précédentes sont légitimes simultanément.

Evidemment, le résultat alors obtenu est très simple :

$$[H_3O^+] = (K_A C)^{1/2} \quad 10$$

C'est la raison pour laquelle cette relation est souvent trop rapidement généralisée.

En fait, l'approche pédagogique nécessaire pour justifier cette relation est difficile car la solution doit satisfaire à des critères pouvant apparaître comme contradictoires :

acide suffisamment concentré et suffisamment faible.
ou acide suffisamment dilué et suffisamment fort.

Il existe des méthodes graphiques qui permettent une visualisation élégante du problème, soit que le domaine de validité des approximations ait été discuté une fois pour toute (diagramme de Burke), soit que le graphique permette directement d'apprécier l'erreur commise (Diagramme logarithmiques des concentrations).

II. DIAGRAMME DE BURKE

Le diagramme de Burke (13) permet de repérer immédiatement, en fonction de K_A et de C , sans avoir à poser le problème dans son entier, quelle relation doit être utilisée pour déterminer le pH avec une bonne approximation.

Ce diagramme envisage tous les acides en solution, qu'ils soient forts ou faibles.

1 - Acide fort

Dans tous les cas, on peut alors négliger $[HA]$ devant $[A^-]$ dans la relation 1.

α. Si l'acide est suffisamment concentré.

On néglige alors les ions provenant de l'eau et en particulier $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ dans 2.

On trouve évidemment :

$$[H_3O^+] = C \quad 11$$

β. Si l'acide fort est très dilué:

D'après 1: $[A^-] = C$

et d'après 2:

$$[H_3O^+] = C + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - C [H_3O^+] - K_{H_2O} = 0$$

La solution correspond à:

$$[H_3O^+] = \frac{C + (C^2 + 4 K_{H_2O})^{1/2}}{2} \quad 12$$

2 - Acide faible :

α . Cas général : aucune approximation n'est possible :

La relation 7 s'applique alors. Elle peut se mettre sous la forme suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_A [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}} + K_A C) - \frac{K_A K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0$$

ou

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = K_A C + K_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

et enfin:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left[\frac{K_A C}{1 + \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \right]^{1/2} \quad \underline{13}$$

Donc, lorsqu'aucune approximation n'est possible, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ répond à la relation 13. Notons que la relation 9 dérive directement de celle-ci. Cette relation 9 s'applique, ainsi que nous l'avons indiqué, au cas où

$$\frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ est petit et négligeable devant l'unité.}$$

β . Cas où l'acide est suffisamment concentré et/ou suffisamment fort

C'est alors la relation 8 qui s'applique.

La solution est telle que :

$$[H_3O^+] = \frac{-K_A + (K_A^2 + 4K_A C)^{1/2}}{2} \quad \underline{14}$$

Lorsque les deux approximations considérées s'appliquent simultanément, on peut utiliser la relation 10 dont la solution est :

$$[H_3O^+] = (K_A C)^{1/2} \quad \underline{15}$$

On vérifie, en effet, que si $K_A \gg C$, on peut écrire avec une bonne approximation:

$$(K_A^2 + 4K_A C)^{1/2} = (K_A^2 + 4K_A C + 4C^2)^{1/2} = K_A + 2C$$

En remplaçant, dans la relation 14, on retrouve bien la relation 11

On vérifie également que si $K_A \ll C$, l'équation 14 se ramène à l'équation 15.

Dans le diagramme envisagé, le domaine d'existence de la relation 14 se situera entre les domaines d'existence des relations 11 et 15.

On définit ainsi l'erreur E lorsque l'on utilise la relation 11 ou la relation 15.

$$E = \left\{ \frac{[H_3O^+]_{\text{approximatif}}}{\frac{-K_A + (K_A^2 + 4K_A C)^{1/2}}{2}} \right\}$$

Pour un acide fort, on peut démontrer facilement que:

$$\frac{C}{K_A} = (1 + E) E$$

Si l'erreur est inférieure à 3%, $\frac{C}{K_A} \leq 3,09 \cdot 10^{-2}$

Pour un acide faible (13),

$$\frac{C}{K_A} = \left[\frac{1 + E}{(2 + E) E} \right]^2$$

Si l'erreur est inférieure à 3% . $\frac{C}{K_A} \gg 2,86 \cdot 10^2$

A partir de ces résultats, la figure 1 indique les domaines d'existences des relations 11, 14 et 15.

Ce diagramme (figure 1) fait également apparaître les conditions à partir desquelles la dissociation de l'eau doit être prise en considération, si l'on veut que l'erreur commise ne soit pas supérieure à 3%

Comme le montre BURKE (13), C, K_A et E sont approximativement reliés par la relation :

$$C = f(E) / K_A + (f(E))^{1/2} \quad \text{avec :}$$

$$f(E) = \frac{K_{H_2O} (1 + E)^2}{(2 + E) (-E)}$$

Ainsi, lorsque l'on néglige la dissociation de l'eau, cette relation permet de déterminer le domaine d'existence des équations 12 et 13. Sur ce diagramme sont portées les constantes d'acidité de trois acides classiques. Il est à noter que CH_3COOH , acide faible, doit être considéré comme acide fort quand la dissociation devient importante alors que l'acide cyanhydrique, acide très faible, ne le permet pas.

III. DIAGRAMME LOGARITHMIQUE DES MOLARITES

Ce diagramme est aussi connu sous la terminologie de diagramme Sbroedj ou diagramme de Sillén.

Le tracé de ce diagramme consiste à porter sur un même graphique les variations des logarithmes décimaux des molarités des différentes espèces présentes dans une solution d'électrolyte de concentration initiale C, en fonction du pH, soit, dans le cas retenu :

$$\log [H_3O^+] = -pH \quad \text{courbe a}$$

$$\log [OH^-] = pH - 14 \quad \text{courbe b}$$

En combinant a et b on tire:

$$\log [A^-] = \log \frac{C}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A}} \quad \text{courbe c}$$

$$\log [HA] = \log \frac{C}{1 + \frac{K_A}{[H_3O^+]}} \quad \text{courbe d}$$

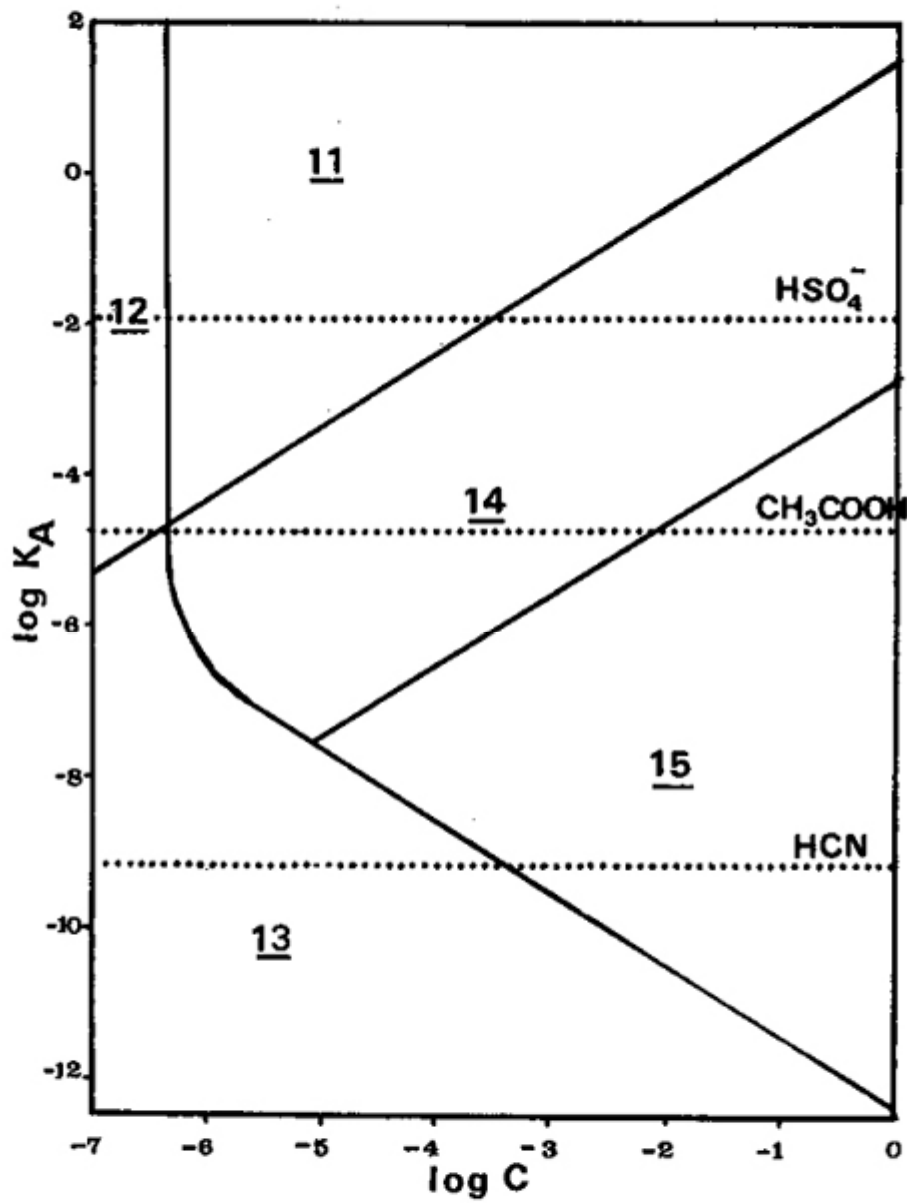


Figure 1

Domaines d'application des diverses relations en fonction de K_A et de C .

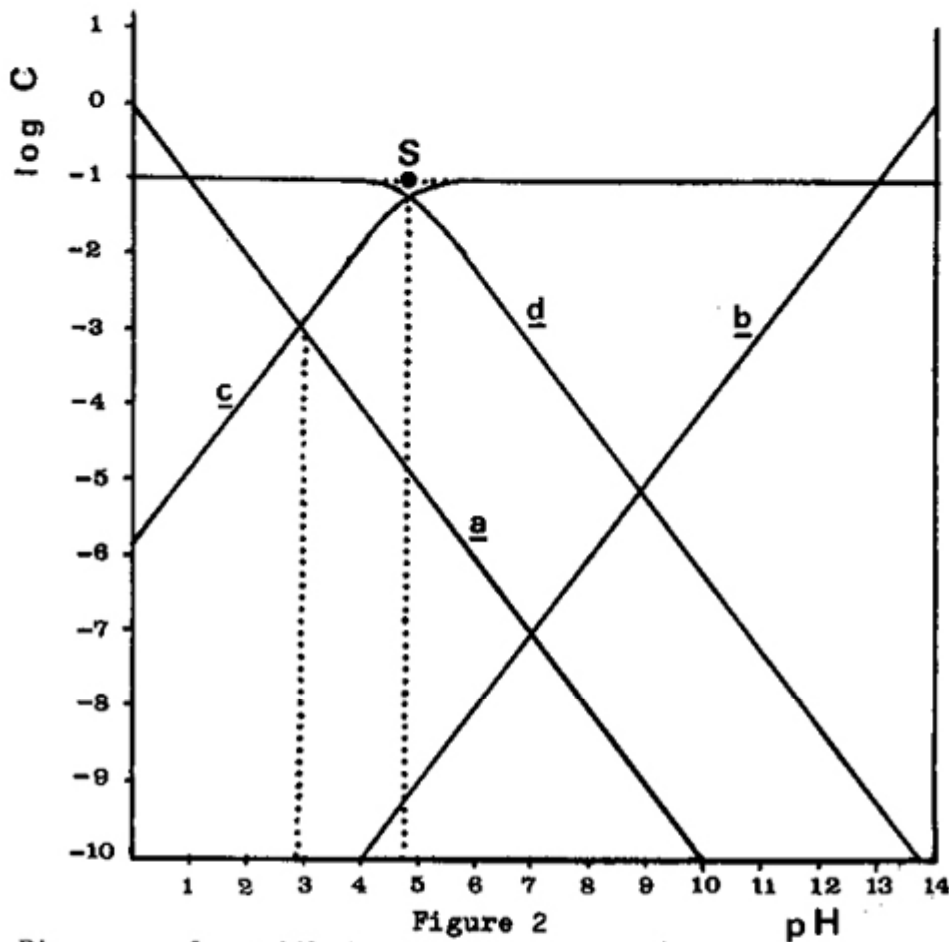


Figure 2
Diagramme logarithmique de l'acide acétique 0,1 M.

L'étude de la variation de $\log [i] = f(\text{pH})$, ainsi que le tracé d'un tel diagramme est exposé, en détail, dans la littérature (9-11, 14-16). Nous reproduisons sur la figure 2 le diagramme des molarités de l'acide acétique à la concentration de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Le point S, appelé point central, a pour abscisse pK_A et pour ordonnée $\log C - 0,03$. Il est caractéristique du diagramme.

La forme générale du diagramme est toujours la même, quel que soit le monoacide considéré. Toutefois, l'ordonnée des parties horizontales varie avec la concentration initiale. Il en est de même de la zone non linéaire dont l'abscisse varie avec le pK_A de l'acide considéré.

On conçoit, alors, qu'il est aisé de modifier le diagramme lorsque C et/ou la force de l'acide (donc pK_A) change(nt). Il suffit, en effet, de tracer sur un papier millimétré les courbes a et b (invariantes) et, à l'aide d'un calque, de reproduire les courbes c et d, en faisant correspondre le point central avec les coordonnées désirées.

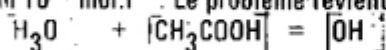
Une fois le diagramme tracé, la détermination du pH d'une solution d'électrolyte de concentration C, consiste à rechercher le pH tel qu'en ordonnée la P.B.E. soit vérifiée. Dans le cas de l'acide acétique (figure 2), seul le point à $\text{pH} = 2,9$ vérifie la P.B.E. (2). Par ailleurs, la figure 2 montre bien que pour ce pH, il est possible

de simplifier les relations 1 et 2, en supprimant les termes en $[H^+]$ de 2 et les termes $[A^-]$ de 1, qui interviennent pour moins de 5% de la concentration de l'espèce dominante. En pratique, les mesures du pH sont effectuées avec une précision de 0,02 unité qui correspond à une variation de concentration de 5%. Dans de telles conditions, l'emploi de la relation classique :

$$pH = 1/2 (pK_A - \log C)$$

est parfaitement légitime.

Il est à remarquer que la figure 2 peut être employée pour la détermination du pH d'une solution d'acétate de sodium 10^{-1} mol.l⁻¹. Le problème revient à déterminer un pH tel que la P.B.E. :



soit vérifiée.

On trouve pH = 8,9.

Il y a lieu de retenir que l'espèce Na^+ n'intervient pas dans la P.B.E., alors que la condition d'électroneutralité lui confère un rôle important.

Il est évident que le diagramme logarithmique des molarités peut être employé à des fins multiples, à savoir :

— La détermination avec une précision acceptable du pH d'une solution d'électrolyte de molarité initiale C.

— La simplification du système d'équations mathématiques compte tenu du critère des 5%.

— La vérification des approximations retenues au terme d'un calcul relatif au pH d'une solution.

— La détermination des molarités des espèces présentes connaissant le pH d'une solution de concentration C.

Une fois l'étude et la portée du diagramme logarithmique parfaitement assimilées, l'étudiant est en mesure de traiter n'importe quel problème relatif au calcul du pH d'une solution d'un monoacide. Il lui suffit de se munir constamment d'un calque (à l'instar de sa règle à calcul ou de sa calculatrice) sur lequel figureront, une bonne fois pour toute, les courbes c et d.

BIBLIOGRAPHIE

(Liste non exhaustive)

- (1) J.N. BRONSTED, Rec. Trav. Chim., 1923, 42, 718.
- (2) T.M. LOWRY, Trans, Faraday Soc., 1923, 20, 13.
- (3) M. BERNARD, Bull. Union, phys., 1978, 600, 511.
- (4) C. EYRAUD, Bull. Union. Phys., 1971, 532, 493.
- (5) G. LEVY, L'Actualité Chimique, 1976, 7, 5.
- (6) G. GERMAIN et R. MARI, Bull. Union. Phys., 1978, 606, 1371.
- (7) A.M. HUTZ, Equilibres acido basiques - pH, Masson, 1975.
- (8) G. GERMAIN et R. MARI, Comprendre et appliquer les équilibres en solution, Masson, 1976.
- (9) M. GARRIC, Cours de Chimie, Dunod, 1970.
- (10) M. BUTLER, Ionic equilibria, Addison Wesley Reading Masson, 1963.
- (11) G. SILLEN, Treatise on analytical chemistry, Intersciences publishers, N.Y., 1959.
- (12) G. LEVY, Bull. Union. Phys., 1978, 600, 523.
- (13) J.D. BURKE, J. Chem. Ed., 1976, 53(2), 79.
- (14) M. CAMELOT et J.C. REGIANI, Bull. Union. Phys., 1975, 579, 323.
- (15) P. FLEURY, Bull. Union. Phys., 1970, 524, 705.
- (16) H. FREISER et Q. FERNANDO, J. Chem. Ed., 1965, 42, 35.