

La relation d'Henderson-Hasselbalch

Introduction

Dans le cas de solutions contenant à la fois l'acide et sa base conjuguée, il est possible d'obtenir facilement son pH. C'est notamment le cas des solutions tampons très utilisées en biologie pour avoir des solutions à des pH précis, pour reproduire celui du sang par exemple, ou de cellules humaines, ou d'autres environnement.

Il est utilisé dans ce cas, une formule appelée relation d'Henderson-Hasselbalch.

Cette relation a été mise au point en premier par Lawrence Henderson en 1908 quand il étudiait la régulation de l'acidité dans le corps humain. Sa formulation actuelle est due à Karl Hasselbalch.

Elle s'écrit selon les termes :

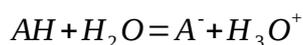
$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Où pKa correspond à la valeur de la constante de réaction du couple acide-base, $[A^-]$ la concentration de la base et $[AH]$ la concentration de l'acide.

Démonstration

Comment obtient-on cette relation ?

Considérons la réaction entre un acide, noté AH, et l'eau tel que nous l'avons vu précédemment. La réaction entre ces deux espèces s'écrit :



Les concentrations des espèces de cette réaction sont reliées par la constante de la réaction K_a qui s'écrit telle que :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Modifions cette relation de manière à isoler la concentration de l'ion hydronium à droite de l'égalité. Elle est alors égale à :

$$K_a \frac{[AH]}{[A^-]} = [H_3O^+]$$

Par définition, le pH est égal au cologarithme de la concentration d'ion hydronium soit :

$$pH = -\log([H_3O^+])$$

Nous allons transformer cette relation en prenant son logarithme, puis en modifiant son signe :

$$-\log\left(K_a \frac{[AH]}{[A^-]}\right) = -\log([H_3O^+])$$

À droite de l'égalité, on retrouve la valeur du pH. De plus, on rappelle que logarithme d'un produit est égale à la somme des logarithmes correspondants, soit :

$$-\log(K_a) - \log\left(\frac{[AH]}{[A^-]}\right) = -\log([H_3O^+])$$

On retrouve alors le pKa qui est égal à $-\log(K_a)$.

On retrouve ainsi la relation de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Celle-ci est valide si on considère uniquement un mélange d'un acide avec sa base conjuguée et si les concentrations ne sont pas trop importantes.

Exemple d'utilisation

On peut utiliser directement cette formule quand nous sommes en face d'une solution contenant un mélange d'acide et base du même couple acide-base faible.

Question :

Calculer le pH d'une solution aqueuse de $V=1L$ contenant 5g de dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 et 5g de hydrogénophosphate de dipotassium K_2HPO_4 . Les deux sels sont complètement solubles.

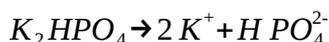
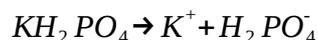
Données :

$$M(H_3PO_4) = 98,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

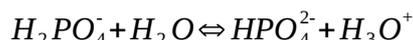
$$pKa_1(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1 ; pKa_2(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2 ; pKa_3(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,4$$

Réponse :

Les deux sels utilisés sont très solubles, les réactions de dissolution sont donc totales :



Le couple acide-base concerné est donc **$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$** :



où $H_2PO_4^-$ est l'acide du couple et HPO_4^{2-} sa base conjuguée. Ce couple correspond au **pK_{a_2}** .

Pour calculer le pH, il est donc nécessaire de connaître la de ces deux espèces. Pour cela, il faut calculer la quantité de matière de chacun des sels. concentration

Masses molaires des sels utilisés :

$$M(KH_2PO_4) = M(K) + [M(H_3PO_4) - M(H)] = 136,1 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

$$M(K_2HPO_4) = 2*M(K) + [M(H_3PO_4) - 2*M(H)] = 174,2 \text{ g.mol}^{-1} ;$$

Quantités de matière :

$$n_{H_2PO_4^-} = n_{KH_2PO_4} = \frac{m(KH_2PO_4)}{M(KH_2PO_4)} = 0,037 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{HPO_4^{2-}} = n_{K_2HPO_4} = \frac{m(K_2HPO_4)}{M(K_2HPO_4)} = 0,029 \text{ mol}$$

Les concentrations des deux espèces du couple sont donc :

$$[H_2PO_4^-] = \frac{n_{H_2PO_4^-}}{V} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{n_{HPO_4^{2-}}}{V} = 0,029 \text{ mol.L}^{-1}$$

On trouve donc que :

$$pH = pK_{a_2} + \log\left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) = 7,2 + \log\left(\frac{0,029}{0,037}\right) = 7,1$$

Remarques :

- Pour faire ce calcul, on fait l'hypothèse que l'ensemble des autres espèces ont des concentrations négligeables. Cette hypothèse est *a-priori* correcte car les pK_a sont ici éloignés et par conséquent les zones de prédominance des autres espèces (PO_4^{3-} et H_3PO_4) sont alors également éloignés inaccessibles dans ce domaine de pH. Voir la notion de *diagramme de prédominance*.
- Pour pouvoir utiliser la formule, il faut impérativement connaître la concentration des deux espèces du couple. Quand l'une est très majoritaire face à l'autre (par exemple quand une

seule espèce est introduite au départ), ces concentrations sont difficilement accessibles. D'autre type de calculs sont alors à privilégier.

Conclusion :

La relation d'Henderson-Hasselbalch est indispensable pour l'étude des solutions tampons acide-base et pour le calcul des pH comme vous pourrez le découvrir dans le test lié à cette partie. Elle permet également de construire le diagramme de prédominance d'un couple acide-base, cette relation est en effet utilisée dans la partie suivante : construction d'un diagramme de prédominance.