

pH d'une solution aqueuse.

Définition : c'est une grandeur chimique liée à la concentration de l'ion hydronium H_3O^+ par la relation :

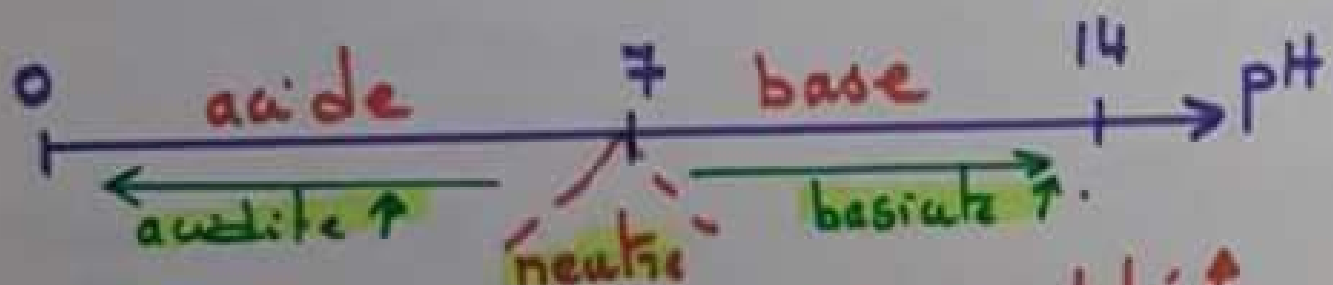
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\bullet [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}}$$

$$[OH^-] = 10^{pH - pK_e}$$



a même concentration : pH ↓ : acidité ↑

a même concentration : pH ↑ : basicité ↑



* Un acide est fort si: $C_A = [H_3O^+]$.

* Un acide est faible si: $C_A > [H_3O^+]$.

* Une base est forte si: $C_B = [OH^-]$.

* Une base est faible si: $C_B > [OH^-]$.

HCl

$$C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH = 2$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$C_A = [H_3O^+]$: HCl: acide fort.



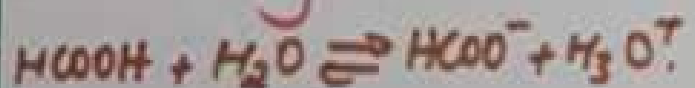
HCOOH

$$C_A = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH = 3,8$$

$$[H_3O^+] = 10^{-3,8} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$C_A > [H_3O^+]$: HCOOH est un acide faible



NaOH

$$C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH = 12$$

$$[OH^-] = 10^{pH - pK_e} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$= C_B: NaOH: base$$

forte.



NH₃

$$C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH = 10,4$$

$$[OH^-] = 10^{-3,6} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_B > [OH^-]: NH_3: base$$

faible



Taux d'avancement final.

1) Taux des acides: $\alpha_f = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-pH}}{C_A}$.

• si $\alpha_f = 1$: acide fort.

• si $\alpha_f < 1$: acide faible.

• si $\alpha_f < 5 \cdot 10^{-2}$: acide faiblement ionisé

2) Taux des bases: $\alpha_f = \frac{[OH^-]}{C_B} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C_B}$

• si $\alpha_f = 1$: base forte.

• si $\alpha_f < 1$: base faible.

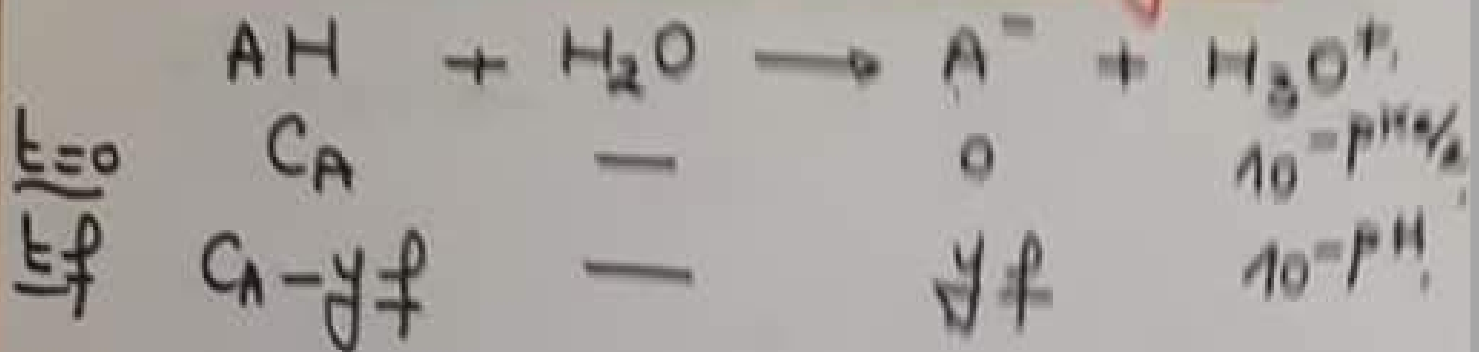
• si $\alpha_f < 5 \cdot 10^{-2}$: base faiblement ionisée

$$\text{Si } \frac{x}{y} < 5 \cdot 10^{-2}$$

$$y - x = z$$



I - pH d'un acide fort



$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} \\
 &= [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \\
 &= \Delta f + [\text{OH}^-].
 \end{aligned}$$

$$\Delta f = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$$

$$\text{pH} \leq 6$$

$$10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \leq C \leq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$ negligible devant $10^{-\text{pH}}$

$$\text{d'où } \Delta f = 10^{-\text{pH}}$$

Acide est fort: ionisation totale.

$$\rightarrow C_A - \Delta f = 0 \rightarrow \Delta f = C_A$$

$$10^{-\text{pH}} = C_A$$

$$\text{pH} = -\log C_A$$



Dilution : on ajoute l'eau :

$$n_d = \frac{V_f}{V_i} = \frac{C_A}{C'_A} \rightarrow C'_A = \frac{C_A}{n_d}$$

$$pH' = -\log C'_A$$

$$= -\log \frac{C_A}{n}$$

$$= -\log C_A + \log n$$

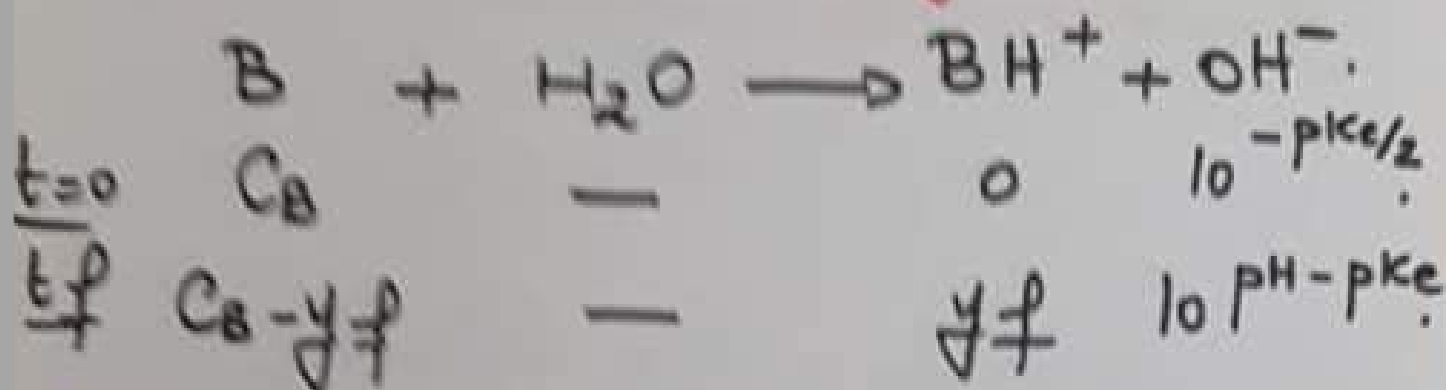
$$pH' = pH + \log n$$

Exemple : $n = 10$ $\log 10 = 1$

$$pH' = pH + 1$$

Remarque : Pour l'acide fort, la dilution n'influe pas sur α_f .

II - pH d'une base forte :



$$\begin{aligned} [OH^-] &= [OH^-]_b + [OH^-]_e \\ &= [BH^+] + [H_3O^+] \\ &= \gamma_f + [H_3O^+] \end{aligned}$$

$$\gamma_f = [OH^-] - [H_3O^+] = 10^{pH - pK_e} - 10^{-pH}$$

$pH \gg 8$: 10^{-pH} négligeable devant $10^{pH - pK_e}$

$$\rightarrow \gamma_f = 10^{pH - pK_e}$$

B : base forte (ionisation totale) donc

$$C_B - \gamma_f = 0 \rightarrow \gamma_f = C_B$$

$$10^{pH - pK_e} = C_B$$

$$pH - pK_e = \log C_B$$

$$pH = pK_e + \log C_B$$

Dilution: $C'_B = \frac{C_B}{n}$.

$$pH' = pK_e + \log C'_B$$

$$= pK_e + \log \frac{C_B}{n}$$

$$= pK_e + \log C_B - \log n$$

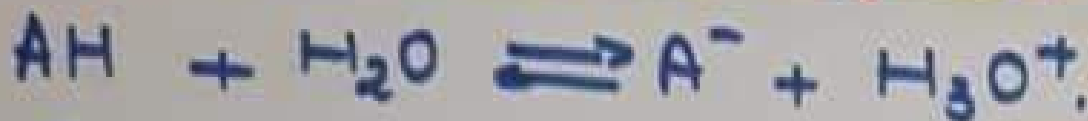
$$pH' = pH - \log n$$

Ex : $n = 10$; $\log 10 = 1$.

$$pH' = pH - 1$$

Ex Suite a une dilution : Σf reste la même et égale a' 1.

III - pH d'un acide faible:



$t=0$	C_A	-	0	$10^{-pK_e/2}$
t_f	$C_A - y_f$	-	y_f	10^{-pH}

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [H_3O^+]_a + [H_3O^+]_e = [A^-] + [OH^-] \\ &= y_f + [OH^-] \rightarrow y_f = [H_3O^+] - [OH^-] \end{aligned}$$

$$y_f = 10^{-pH} - 10^{pH - pK_e}$$

$pH \leq 6$: $10^{pH - pK_e}$ négligeable devant 10^{-pH}

donc $y_f = 10^{-pH}$

On suppose que la réaction est totale

$$C_A - y_m = 0 \rightarrow y_m = C_A$$

donc $\alpha_f = \frac{10^{-pH}}{C_A}$

loi d'action de masse:

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

$$= \frac{y_f \cdot 10^{-pH}}{C_A - y_f}$$

$$\text{or } y_f = 10^{-pH} = \epsilon_f \cdot C_A$$

$$\text{donc } K_a = \frac{\epsilon_f^2 \cdot C_A^2}{C_A - C_A \cdot \epsilon_f} = \frac{\epsilon_f^2 \cdot C_A^2}{C_A(1 - \epsilon_f)}$$

$$\text{donc } K_a = \frac{C_A \cdot \epsilon_f^2}{1 - \epsilon_f}$$

Approximation : $\epsilon_f < 5 \cdot 10^{-2}$: $1 - \epsilon_f \approx 1$.

$$\text{d'où } K_a = C_A \cdot \epsilon_f^2$$

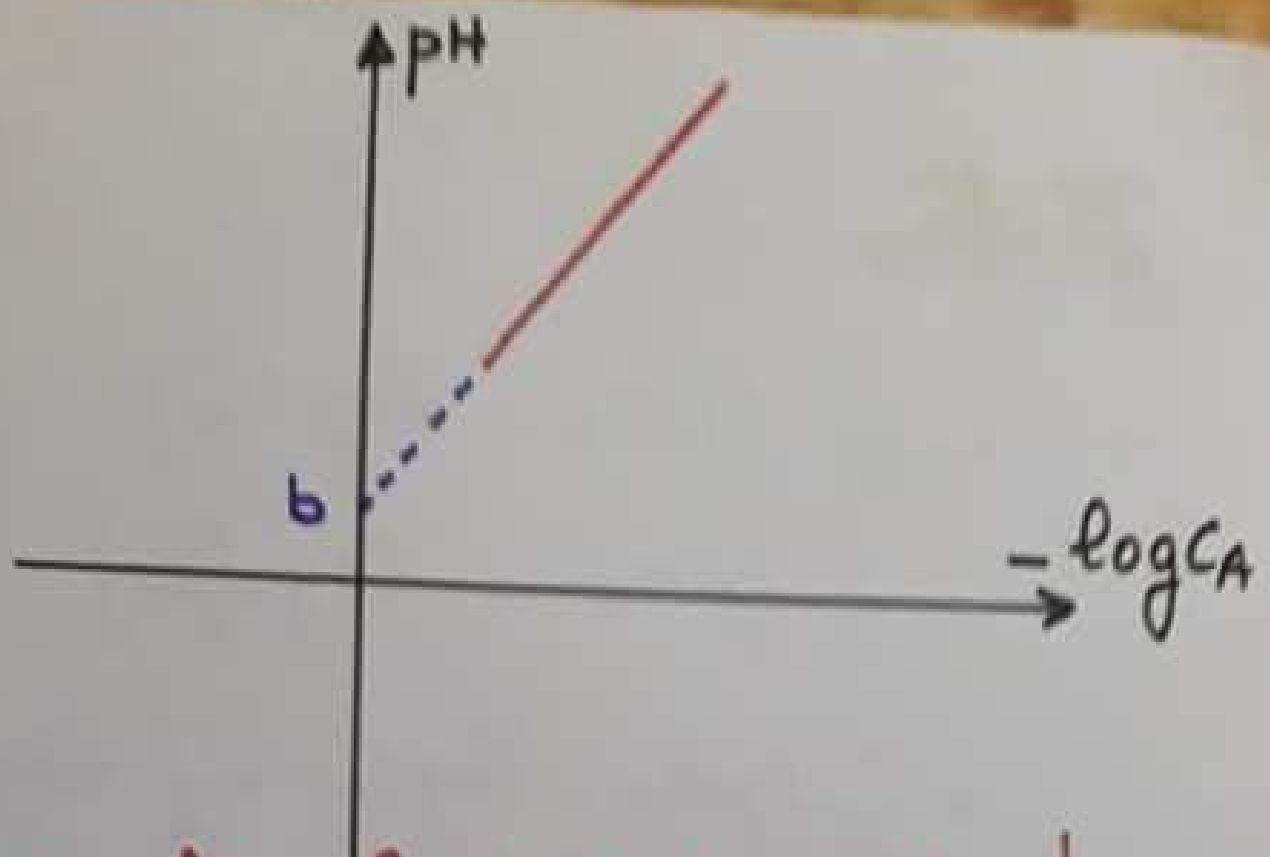
$$10^{-pK_a} = C_A \cdot \frac{10^{-2pH}}{C_A} = \frac{10^{-2pH}}{C_A}$$

$$pK_a = 2pH + \log C_A$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$$

9





• $pH = f(-\log C_A)$ est une droite affine d'équation : $pH = a(-\log C_A) + b$

•
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A)$$

$$= \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_A.$$

d'où

$$b = \frac{1}{2} pK_a$$

$$pK_a = 2b$$

Dilution: $C'_A = \frac{C_A}{n}$.

$$pH' = \frac{1}{2} (pK_a - \log C'_A).$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a - \log \frac{C_A}{n}).$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A) + \frac{1}{2} \log n.$$

$$pH' = pH + \frac{1}{2} \log n$$

Ex 1 Si $n = 10$; $\log 10 = 1$.

$$pH' = pH + \frac{1}{2}$$

Ex 2

AH: acide faible.

$$pH = 2$$

$$V_i = 10 \text{ mL}$$

$$+ V_e = ?$$

$$pH' = 2,9$$

$$pH' = pH + \frac{1}{2} \log n \rightarrow \log n = 2(pH' - pH)$$

$$\rightarrow \log n = 1,8 \rightarrow n = 10^{1,8} = 63.$$

$$V_f = n \cdot V_i = 63 \cdot 10 = 630 \text{ mL} \rightarrow V_e = V_f - V_i = 620 \text{ mL}$$



IV - pH d'une base faible:



$$\begin{array}{l} t=0 \quad C_B \quad - \quad 0 \quad 10^{-pK_e}/2 \\ t_f \quad C_B - y_f \quad - \quad y_f \quad 10^{pH-pK_e} \end{array}$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= [OH^-]_{base} + [OH^-]_{eau} \\ &= [BH^+] + [H_3O^+] \\ &= y_f + [H_3O^+] \end{aligned}$$

$$y_f = [OH^-] - [H_3O^+] = 10^{pH-pK_e} - 10^{-pH}$$

$pH \gg 8$: 10^{-pH} négligeable devant 10^{pH-pK_e}

donc $y_f = 10^{pH-pK_e}$

On suppose que la réaction est totale

$$C_B - y_m = 0 \rightarrow y_m = C_B$$

donc $\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C_B}$



Loi d'action de masse:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$
$$= \frac{\alpha_f \cdot 10^{pH - pK_e}}{C_B - \alpha_f}$$

or $\alpha_f = 10^{pH - pK_e} = \alpha_f \cdot C_B$

donc $K_b = \frac{\alpha_f^2 \cdot C_B^2}{C_B - \alpha_f \cdot C_B} = \frac{\alpha_f^2 \cdot C_B^2}{C_B(1 - \alpha_f)}$

$$\rightarrow K_b = \frac{\alpha_f^2 \cdot C_B}{1 - \alpha_f}$$

Approximation : $\alpha_f < 5 \cdot 10^{-2} \rightarrow 1 - \alpha_f \approx 1$

donc $K_b = \alpha_f^2 \cdot C_B$

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{\Delta pH - \Delta pK_e}}{C_B^2} \quad \text{--- } \text{---}$$

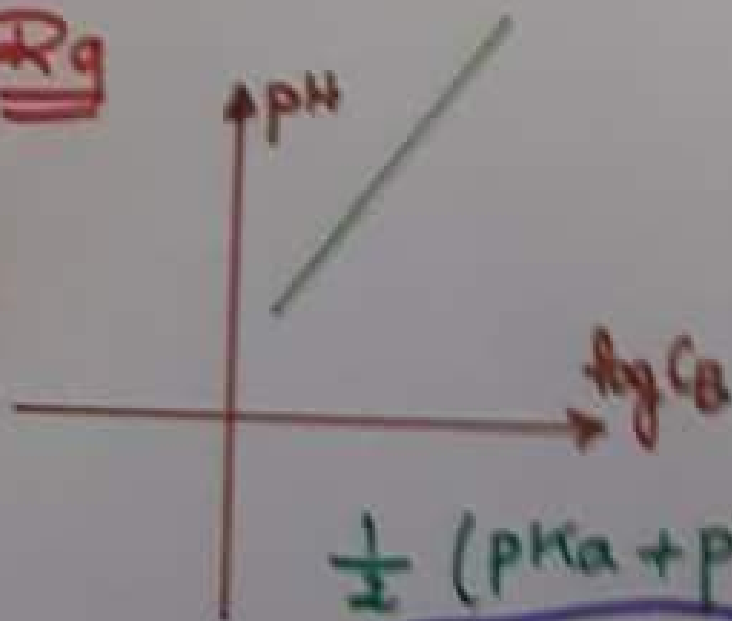
$$10^{pK_a - pK_e} = \frac{10^{\Delta pH - \Delta pK_e}}{C_B}$$

$$pK_a - pK_e = \Delta pH - \Delta pK_e - \log C_B$$

$$\Delta pH = pK_a - pK_e + \Delta pK_e + \log C_B$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B)$$

(14)



$$pH = a \log C_B + b$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e) + \frac{1}{2} \log C_B$$

$$\frac{1}{2} (pK_a + pK_e) = b$$

$$pK_a = 2b - pK_e$$

(14)



Dilution:

$$C'_B = \frac{C_B}{n}$$

$$pH' = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C'_B)$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log \frac{C_B}{n})$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B) - \frac{1}{2} \log n$$

$$pH' = pH - \frac{1}{2} \log n$$

15

