

II/ pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort :

Considérons une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire C .

Les équations chimiques à considérer sont :

a) L'ionisation propre de l'eau est une réaction limitée :



b) Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort, sa réaction avec l'eau est considérée comme pratiquement totale :



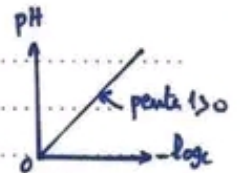
Equation de la réaction		$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})			
Initial	0	C	en excès	0	10^{-14}
Final	y_f	$C - y_f$	"	y_f	$10^{-\text{pH}}$

$\text{pH} < 6 \Rightarrow$ on peut négliger les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau.

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = y_f$$

$$\text{La réaction est totale} \Rightarrow C - y_f = 0 \Rightarrow y_f = C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C$$

$$\text{Donc } \boxed{\text{pH} = -\log C}$$



III/ pH d'une solution aqueuse de monobase forte :

Considérons une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire C .

Les équations chimiques à considérer sont :

a) L'ionisation propre de l'eau est une réaction limitée :



b) L'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte, sa réaction avec l'eau est considérée comme pratiquement totale :



Equation de la réaction		$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$		
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})		
Initial	0	C	0	10^{-14}
Final	y_f	$C - y_f$	y_f	$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ &= \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} \\ &= 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} \end{aligned}$$

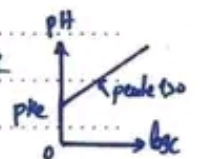
$\text{pH} > 8 \Rightarrow$ on peut négliger les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau.

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = y_f$$

$$\text{La réaction est totale} \Rightarrow C - y_f = 0 \Rightarrow y_f = C \Rightarrow [\text{OH}^-] = C \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C$$

$$\Rightarrow \log K_e - \log [\text{H}_3\text{O}^+] = C \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e + \log C$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_e + \log C} = 14 + \log C \text{ à } 25^\circ\text{C}$$



I/ Rappels :

1°) Définition du pH :

Pour une solution aqueuse donnée, on a :

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

2°) L'échelle de pH :

a) pH d'une solution neutre :

Une solution est dite neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_e$$

$$\Rightarrow 2 \log[H_3O^+] = \log K_e$$

$$\Rightarrow -2 \log[H_3O^+] = -\log K_e$$

$$\Rightarrow 2pH = pK_e$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} pK_e = 7 \text{ à } 25^\circ C$$

b) pH d'une solution acide :

Une solution est dite acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$

$$\Rightarrow [H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 > K_e$$

$$\Rightarrow 2 \log[H_3O^+] > \log K_e$$

$$\Rightarrow -2 \log[H_3O^+] < -\log K_e$$

$$\Rightarrow 2pH < pK_e$$

$$\Rightarrow pH < \frac{1}{2} pK_e = 7 \text{ à } 25^\circ C$$

c) pH d'une solution basique :

Une solution est dite basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$

$$\Rightarrow [H_3O^+] < \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 < K_e$$

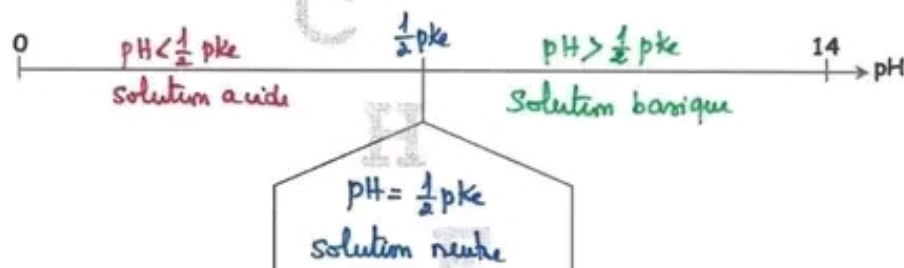
$$\Rightarrow 2 \log[H_3O^+] < \log K_e$$

$$\Rightarrow -2 \log[H_3O^+] > -\log K_e$$

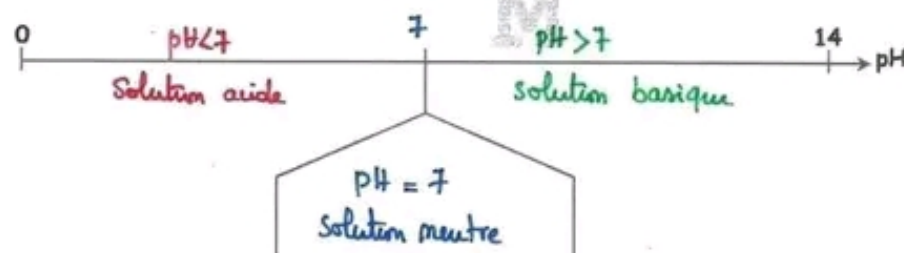
$$\Rightarrow 2pH > pK_e$$

$$\Rightarrow pH > \frac{1}{2} pK_e = 7 \text{ à } 25^\circ C$$

D'où l'échelle du pH suivante :



A $25^\circ C$, l'échelle du pH devient :



IV/ pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible :

Considérons une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCOOH de concentration molaire C .

Les équations chimiques à considérer sont :

a) L'ionisation propre de l'eau est une réaction limitée :



b) L'acide méthanoïque HCOOH est un acide faible, sa réaction avec l'eau est limitée :



Equation de la réaction		$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})			
Initial	0	C	excès	0	$10^{-\frac{\text{p}K_e}{2}}$
Final	y_f	$C - y_f$	"	y_f	$10^{-\text{pH}}$

$\text{pH} < 6 \Rightarrow$ on peut négliger les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau.

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = y_f$$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(1 - \tau_f)} \quad (*)$$

L'acide est faiblement ionisé $\Rightarrow \tau_f \leq 5 \cdot 10^{-2}$ ($\tau_f \ll 1$)

$$(*) \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$$

$$\Rightarrow \log K_a = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log C$$

$$\Rightarrow -2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log C$$

$$\Rightarrow 2 \text{pH} = \text{p}K_a - \log C$$

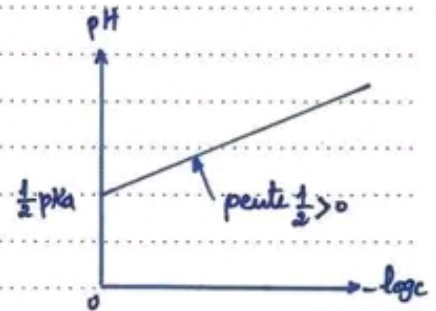
$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e - \text{p}K_b - \log C)$$

Remarque : $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C \tau_f$

$$(*) \Rightarrow K_a = \frac{C^2 \tau_f^2}{C(1 - \tau_f)}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{C \tau_f^2}{1 - \tau_f}$$

Si l'acide est faiblement ionisé, $K_a = C \tau_f^2$



V/ pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible :

Considérons une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration molaire C .

Les équations chimiques à considérer sont :

a) L'ionisation propre de l'eau est une réaction limitée :



b) L'ammoniac NH_3 est une base faible, sa réaction avec l'eau est limitée :



Equation de la réaction		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})			
Initial	0	C	en excès	0	$10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
Final	y_f	$C - y_f$	"	y_f	$10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$

$\text{pH} > 8 \Rightarrow$ on peut négliger les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau.

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = y_f$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(1 - \frac{[\text{OH}^-]}{C})} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(1 - \tau_f)} \quad (*)$$

La base est faiblement ionisée $\Rightarrow \tau_f \ll 1$ ($\tau_f \ll 1$)

$$(*) \Rightarrow K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{K_e \tau_f^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C} \Rightarrow \frac{1}{K_a} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C}$$

$$\Rightarrow K_a \cdot K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 C \Rightarrow \log K_a + \log K_e = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log C$$

$$\Rightarrow -2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log K_e + \log C$$

$$\Rightarrow 2\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)} = \frac{1}{2} (2\text{pK}_e - \text{pK}_b + \log C)$$

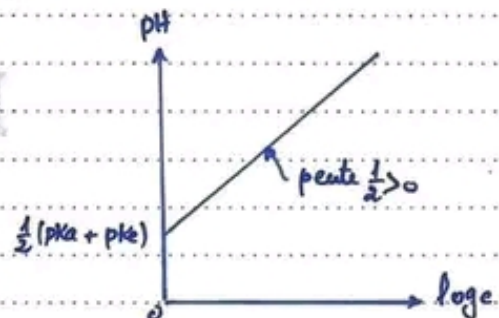
Remarque :

$$\tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{C} \Rightarrow [\text{OH}^-] = C \tau_f$$

$$(*) \Rightarrow K_b = \frac{C^2 \tau_f^2}{C(1 - \tau_f)}$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{C \tau_f^2}{1 - \tau_f}$$

Si la base est faiblement dissociée, $K_b = C \tau_f^2$



IX/ Comparaison des acides et des bases :

Exemple 1 :



$$[H_3O^+]_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H_3O^+]_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1 \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_2}{C_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} < 1$$

Donc, à concentrations égales, l'acide le plus fort est celui de la solution dont la valeur du pH est la plus faible.

Ou encore, à concentrations égales, l'acide le plus fort est celui de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

Exemple 2 :



$$[H_3O^+]_1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [OH^-]_1 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_1$$

$$[H_3O^+]_2 = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [OH^-]_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_2$$

$$\tau_{f1} = \frac{[OH^-]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1 \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[OH^-]_2}{C_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} < 1$$

Donc, à concentrations égales, la base la plus forte est celle de la solution dont la valeur du pH est la plus grande.

Ou encore, à concentrations égales, la base la plus forte est celui de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

Exemple 3 :



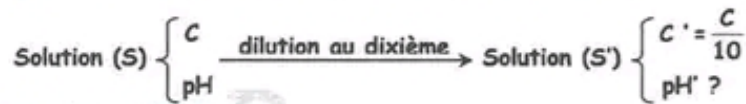
$$[H_3O^+]_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [H_3O^+]_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1 \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_2}{C_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-2} < 1$$

Donc, à pH égaux, l'acide le plus fort est celui de la solution dont la concentration initiale est la plus faible.

Ou encore, à pH égaux, l'acide le plus fort est celui de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

VI/ Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution :



1°) Cas d'une solution acide :

⊕ Pour un acide fort :

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

$$\text{pH}' = -\log c' = -\log \frac{c}{10} = -\log c + \log 10 = \overbrace{-\log c}^{\text{pH}} + 1$$

Donc, $\boxed{\text{pH}' = \text{pH} + 1}$

$$\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c} \text{ et } \tau_f' = \frac{10^{-\text{pH}'}}{c'} = \frac{10^{-\text{pH}-1}}{\frac{c}{10}} = \frac{10 \cdot 10^{-\text{pH}-1}}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c} = \tau_f = 1$$

Donc, la dilution n'a aucun effet sur l'ionisation d'un acide fort.

⊕ Pour un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$$

$$\text{pH}' = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \frac{c}{10}) = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c + 1) = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c) + \frac{1}{2} = \overbrace{\frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)}^{\text{pH}} + \frac{1}{2}$$

Donc, $\boxed{\text{pH}' = \text{pH} + \frac{1}{2}}$

$$\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{c} \text{ et } \tau_f' = \frac{10^{-\text{pH}'}}{c'} = \frac{10^{-\text{pH}-\frac{1}{2}}}{\frac{c}{10}} = 10^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{c} = \sqrt{10} \tau_f = 3,16 \tau_f > \tau_f$$

Donc, la dilution favorise l'ionisation d'un acide faible.

2°) Cas d'une solution basique :

⊕ Pour une base forte :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log c$$

$$\text{pH}' = \text{pK}_e + \log \frac{c}{10} = \text{pK}_e + \log c - \log 10 = \overbrace{\text{pK}_e + \log c}^{\text{pH}} - 1$$

Donc, $\boxed{\text{pH}' = \text{pH} - 1}$

$$\tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c} = \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}} \cdot c} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{c} \text{ et } \tau_f' = \frac{10^{\text{pH}'-\text{pK}_e}}{c'} = \frac{10^{\text{pH}-1-\text{pK}_e}}{\frac{c}{10}} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{c} = \tau_f = 1$$

Donc, la dilution n'a aucun effet sur l'ionisation d'une base forte.

⊕ Pour une base faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c)$$

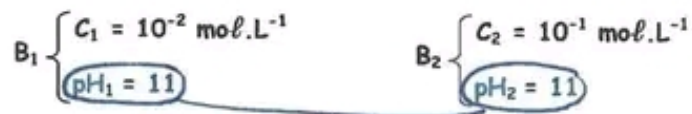
$$\text{pH}' = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log \frac{c}{10}) = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c - 1) = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c) - \frac{1}{2} = \overbrace{\frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c)}^{\text{pH}} - \frac{1}{2}$$

Donc, $\boxed{\text{pH}' = \text{pH} - \frac{1}{2}}$

$$\tau_f = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{c} \text{ et } \tau_f' = \frac{10^{\text{pH}'-\text{pK}_e}}{c'} = \frac{10^{\text{pH}-\frac{1}{2}-\text{pK}_e}}{\frac{c}{10}} = \sqrt{10} \cdot \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{c} = 3,16 \tau_f > \tau_f$$

Donc, la dilution favorise l'ionisation d'une base faible.

Exemple 4 :



$$[H_3O^+]_1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [OH^-]_1 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_1$$

$$[H_3O^+]_2 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [OH^-]_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = C_2$$

$$\tau_{f1} = \frac{[OH^-]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1. \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[OH^-]_2}{C_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-2} < 1.$$

Donc, à pH égaux, la base la plus forte est celle de la solution dont la concentration initiale est la plus faible.

Ou encore, à pH égaux, la base la plus forte est celle de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

A retenir :

Acide fort

$$pH = -\log c.$$

HCl ; HNO₃

Acide faible

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

RCOOH

Base forte

$$pH = pK_e + \log c.$$

NaOH ; KOH

Base faible

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

NH₃ ; RNH₂

