

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 :



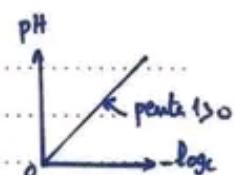
Equation de la réaction		HCl	H_2O	Cl^-	H_3O^+
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})			
Initial	0	c	en excès	0	10^{-14}
Final	y_f	$c - y_f$	"	y_f	$10^{-\text{pH}}$

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

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

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

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



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		$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	Concentrations (mol.L^{-1})		
Etat du système	Avancement volumique				
Initial	0	c	0	10^{-pK_e}	
Final	y_f	$c - y_f$	y_f	$10^{\text{pH}-\text{pK}_\text{e}}$	

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

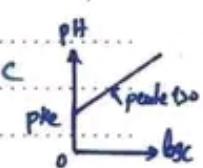
$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = y_f$$

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

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

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

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



pH des solutions aqueuses

I/ Rappels :

1°) Définition du pH :

Pour une solution aqueuse donnée, on a :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

2°) L'échelle de pH :

a) pH d'une solution neutre :

Une solution est dite neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w$$

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

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

$$\Rightarrow 2\text{pH} = pK_w$$

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

b) pH d'une solution acide :

Une solution est dite acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_w$$

$$\Rightarrow 2\log[\text{H}_3\text{O}^+] > \log K_w$$

$$\Rightarrow -2\log[\text{H}_3\text{O}^+] < -\log K_w$$

$$\Rightarrow 2\text{pH} < pK_w$$

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

c) pH d'une solution basique :

Une solution est dite basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < K_w$$

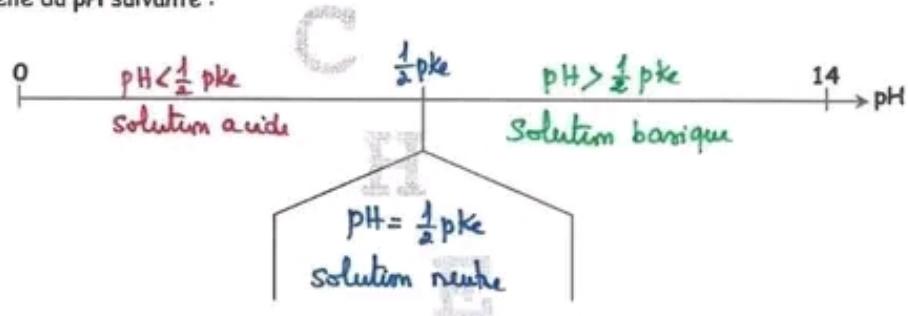
$$\Rightarrow 2\log[\text{H}_3\text{O}^+] < \log K_w$$

$$\Rightarrow -2\log[\text{H}_3\text{O}^+] > -\log K_w$$

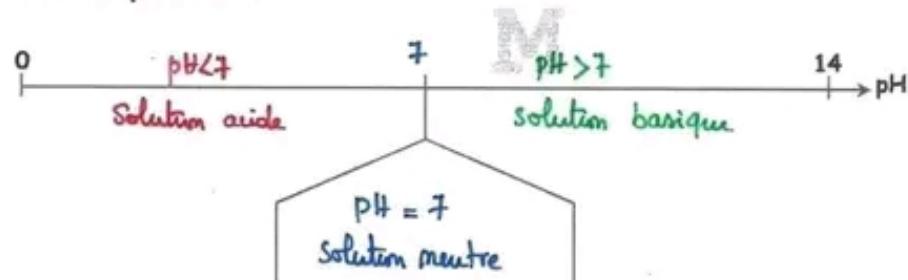
$$\Rightarrow 2\text{pH} > pK_w$$

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

D'où l'échelle du pH suivante :



A 25°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 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			
Initial	0	C	en excès	0	$10^{-\frac{pK_a}{2}}$
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.

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

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

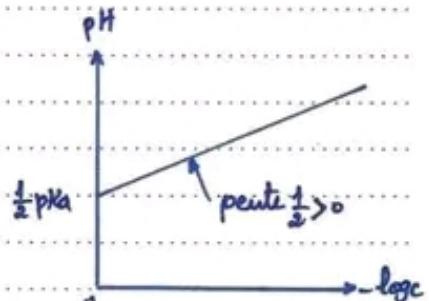
L'acide est faiblement ionisé $\Rightarrow \tau_f \ll 5 \cdot 10^{-2}$ ($\tau_f \ll 1$)

$$(*) \Rightarrow K_a = \frac{[y_f]^2}{C}$$

$$\Rightarrow \log K_a = 2 \log [y_f] - \log C$$

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

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



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

$$\text{Remarque : } \tau_f = \frac{[y_f]}{C} \Rightarrow [y_f] = C \tau_f$$

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

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

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 un base faible, sa réaction avec l'eau est limitée :



Equation de la réaction		NH_3	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	OH^-
Etat du système	Avancement volumique	Concentrations (mol.L^{-1})				
Initial	0	c	en excès	0	10^{-pK_a}	
Final	y_f	$c - y_f$	"	y_f	$10^{\text{pH}-\text{pK}_\text{a}}$	

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

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

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

La base est faiblement ionisée $\Rightarrow \tau_f \ll 5 \cdot 10^{-2}$ ($\tau_f \ll 1$)

$$(*) \Rightarrow \text{K}_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \Rightarrow \frac{\text{K}_b}{\text{K}_a} = \frac{\text{K}_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 c} \Rightarrow \frac{1}{\text{K}_a} = \frac{\text{K}_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 c}$$

$$\Rightarrow \text{K}_a \cdot \text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 c \Rightarrow \log \text{K}_a + \log \text{K}_e = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log c$$

$$\Rightarrow -2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \text{K}_a - \log \text{K}_e + \log c$$

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

$$\Rightarrow \boxed{10 \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log c)} = \frac{1}{2} (2 \text{pK}_e - \text{pK}_b + \log c)$$

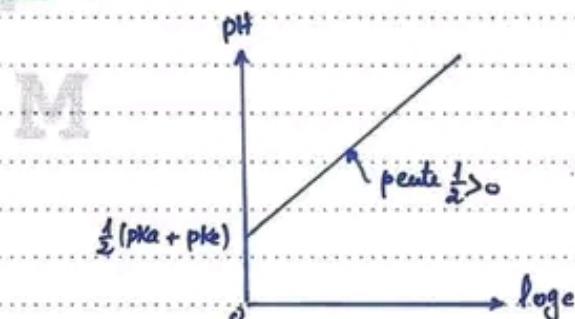
Remarque :

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

$$(*) \Rightarrow \text{K}_b = \frac{c^2 \tau_f^2}{c(1 - \tau_f)}$$

$$\Rightarrow \text{K}_b = \frac{c \tau_f^2}{1 - \tau_f}$$

Si la base est faiblement dissoute, $\text{K}_b = c \cdot \tau_f^2$



IX/ Comparaison des acides et des bases :

Exemple 1 :

$$A_1H \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_1 = 3 \end{array} \right.$$

$$A_2H \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_2 = 4 \end{array} \right.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1 \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{C_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} < 1$$

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 :

$$B_1 \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_1 = 11 \end{array} \right.$$

$$B_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_2 = 10 \end{array} \right.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-]_1 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-]_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_2$$

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

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 celle de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

Exemple 3 :

$$A_1H \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_1 = 3 \end{array} \right.$$

$$A_2H \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH}_2 = 3 \end{array} \right.$$

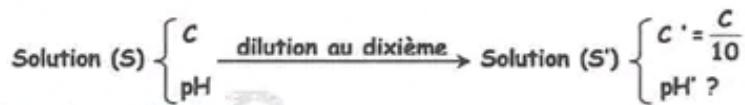
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\tau_{f1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_1} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} < 1 \quad \text{et} \quad \tau_{f2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{C_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-2} < 1$$

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 :

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

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

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

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

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

♦ Pour un acide faible :

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

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

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

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

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

2°) Cas d'une solution basique :

♦ Pour une base forte :

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

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

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

$$\tau_f = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{\text{K}_b}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C} = \frac{10^{-\text{pK}_b}}{10^{-\text{pH}} \cdot C} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_b}}{C} \text{ et } \tau_f' = \frac{10^{-\text{pH}'} \cdot \text{K}_b}{C'} = \frac{10^{\text{pH}-\frac{1}{2}-\text{pK}_b}}{\frac{C}{10}} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_b}}{C} = \tau_f = 1$$

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

♦ Pour une base faible :

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

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

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

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

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

Exemple 4 :

$$B_1 \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ (\text{pH}_1 = 11) \end{array} \right. \quad B_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ (\text{pH}_2 = 11) \end{array} \right.$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-]_1 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-]_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = C_2$$

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

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

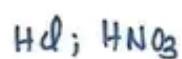
Ou encore, à pH égaux, la base la plus forte est celle de la solution dont la valeur de l'avancement final τ_f est la plus grande.

A retenir :

Acide fort



$$pH = -\log c$$



Acide faible

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



Base forte

$$pH = pK_b + \log c$$



Base faible

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



Acide fort... HCl



Acide faible... $HCOOH$



Base forte... $NaOH$

Acide faible... NH_4^+



Base faible... NH_3

Acide inerte... Na^+



Base faible... $HCOO^-$

Base inerte... Cl^-