

PH DES SOLUTIONS AQUEUSES

Définition : C'est un nombre sans dimension qui mesure l'acidité ou la basicité d'un milieu. Il est défini de la manière suivante :

$$\boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{où : } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ est la concentration des ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ en mol/l de la solution.}$$

De façon analogue, on définit : $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$.

Sachant que $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}$

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14} \longrightarrow \text{relation entre pH et pOH.}$$

Echelle d'acidité : Elle se mesure par rapport à l'eau pure (milieu neutre $K_e = 10^{-14}$).

Un milieu neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = C$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = C^2 \Rightarrow C = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$

par définition : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7 \Rightarrow \text{pH de l'eau pure} = 7$.

- Si on dissout un acide dans l'eau, la concentration en ion H_3O^+ augmente $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} < 7$.

- Par contre, si on dissout une base dans l'eau, la dissolution s'ensuivra d'une augmentation de concentration en ions OH^- , donc d'une diminution en ions $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} > 7$.

Résumé : milieu acide $\text{pH} < 7$
 milieu neutre $\text{pH} = 7$
 milieu basique $\text{pH} > 7$

Remarque : l'échelle d'acidité est donc utilisée de 0 à 14.

Calcul du PH des solutions acides

1- Cas des acides forts : La dissolution d'un acide fort est totale



La concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est donc égale à la concentration de l'acide :

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

2- Cas des acides faibles : la dissociation est équilibrée



Initialement, on part d'une concentration C en AH. A l'équilibre il va se former A^- de telle sorte que :

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C \Rightarrow [\text{AH}] = C - [\text{A}^-] \dots\dots (1)$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \dots\dots\dots (2)$$

D'après l'équation de la réaction : $[H_3O^+] = [A^-]$ et vu l'équation (1); l'équation (2) deviendra:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [A^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$$\downarrow$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C = 0$$

La racine positive donne $[H_3O^+]$. Il est simple de calculer le pH, si la dissolution est très faible ; c'est à dire $[A^-] \ll [AH]$ donc :

$$[AH] + [A^-] = C \Rightarrow [AH] \cong C \text{ et } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

$$\Rightarrow K_a C = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a C)^{1/2}$$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] = 1/2 (pK_a - \log C)$$

Le pH est donc égal à : $\boxed{pH = 1/2 (pK_a - \log C)}$

Calcul du PH des solutions basiques

1- Cas des bases fortes : La dissolution d'une base forte est totale



La concentration des ions $[OH^-]$ est donc égale à la concentration de la base:

$$\text{et comme } K_e = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14}$$

$$\text{alors : } [H_3O^+] = K_e / [OH^-] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-14} / C$$

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log (10^{-14} / C) \Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log C}$$

2- Cas des bases faibles :



Initialement, on part d'une concentration C en B. A l'équilibre il va se former BH^+ de telle sorte que :

$$[B] + [BH^+] = C \Rightarrow [B] = C - [BH^+] \dots\dots(1)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \dots\dots\dots(2)$$

D'après l'équation de la réaction : $[OH^-] = [BH^+]$ et vu l'équation (1); l'équation (2) deviendra :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [BH^+]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C = 0$$

La racine positive donne $[\text{OH}^-]$. Il est simple de calculer le pH, si la dissolution est très faible c'est à dire $[\text{BH}^+] \lll [\text{B}]$ donc :

$$[\text{B}] + [\text{BH}^+] = C \Rightarrow [\text{B}] \cong C \text{ et } K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$$

$$\Rightarrow K_b C = [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} \Rightarrow -\log [\text{OH}^-] = 1/2 (pK_b - \log C)$$

$$\Rightarrow p\text{OH} = 1/2 (pK_b - \log C)$$

comme : $p\text{H} + p\text{OH} = 14$ et $pK_a + pK_b = 14$.

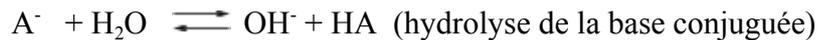
Pour avoir le pH de la solution, il suffit alors de remplacer : pOH par $14 - p\text{H}$ et pK_b par $14 - pK_a$ et on aura enfin :

$$\boxed{p\text{H} = 7 + 1/2 (pK_a + \log C)}$$

PH d'une solution tampon

1- Définition : une solution tampon est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée.

2- Calcul du pH : On considère un mélange d'acide faible HA de concentration C_A et de base conjuguée de concentration C_B .



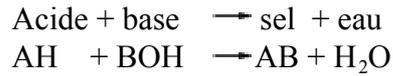
$$\text{donc } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\Rightarrow p\text{H} = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = pK_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{acide}]}$$

$$\boxed{p\text{H} = pK_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{acide}]}}$$

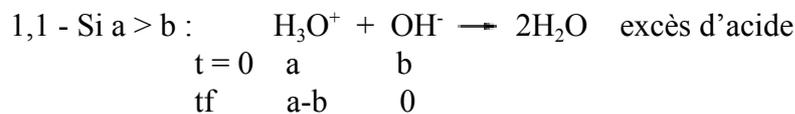
PH des solutions acido-basiques

1- Mélange acide fort + base forte

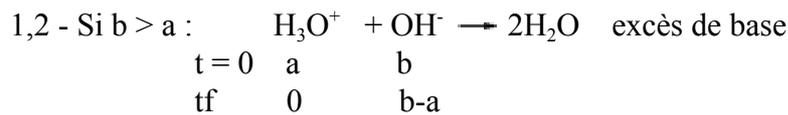


si a = concentration de l'acide après mélange
et b = concentration de la base après mélange

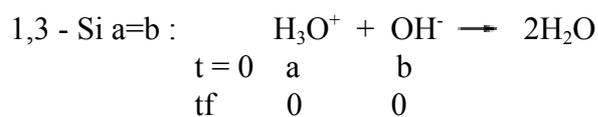
Comment calcule - t- on le pH ?



$$\mathbf{pH = - \log [H_3O^+] = - \log [a-b]}$$



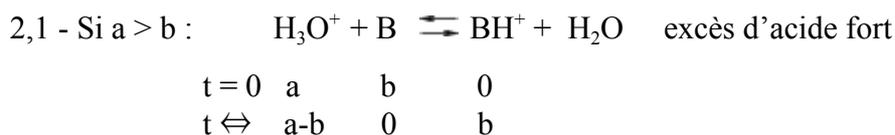
$$\mathbf{pH = 14 + \log [b-a]}$$



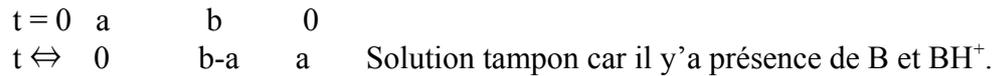
$\mathbf{pH = 7}$, on dira que l'acide et la base se sont neutralisés.

2- Mélange acide fort + base faible :

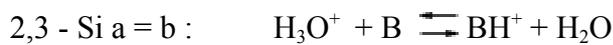
Soit a = concentration de l'acide après mélange
et b = concentration de la base après mélange



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [a-b].$$



$$\text{pH} = \text{pka} + \log \frac{[b-a]}{[a]}$$



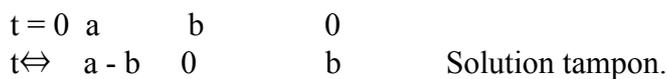
$$\text{pH} = 1/2 (\text{pka} - \log [a])$$

3- Acide faible - base forte

Soit a = concentration de l'acide après mélange
et b = concentration de la base après mélange

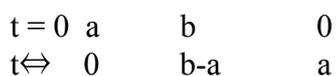


3,1 - Si $a > b$: excès d'acide faible.



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{b}{a-b}$$

3,2 - Si $b > a$: excès de base forte.



$$\text{pH} = 14 + \log [b - a]$$

3,3 - Si $b = a$:



$t = 0$ a b 0
 $t \Leftrightarrow$ 0 0 b-a Base faible.

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pka} + \log [a])$$

Remarque : On peut tracer expérimentalement la courbe $\text{pH} = f(b)$; dite courbe de neutralisation (en fait, on obtient cette courbe par addition progressive dans a cm³ d'une solution d'acide, b cm³ d'une solution basique et inversement).