

Résumé du cours ph des solutions aqueuses

pH d'une solution aqueuse.

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

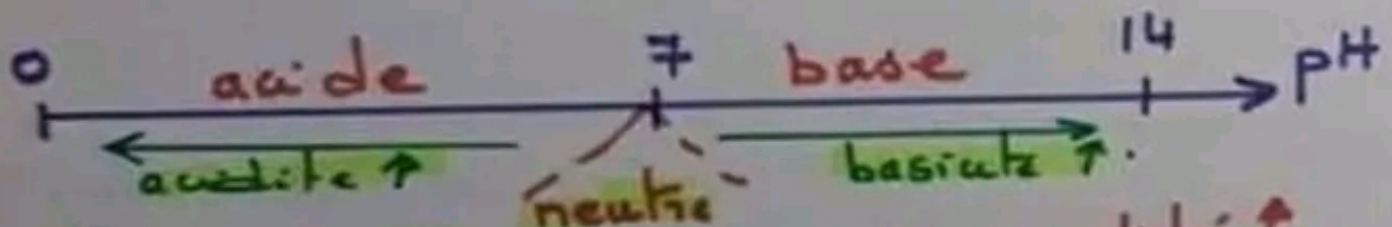
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

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

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

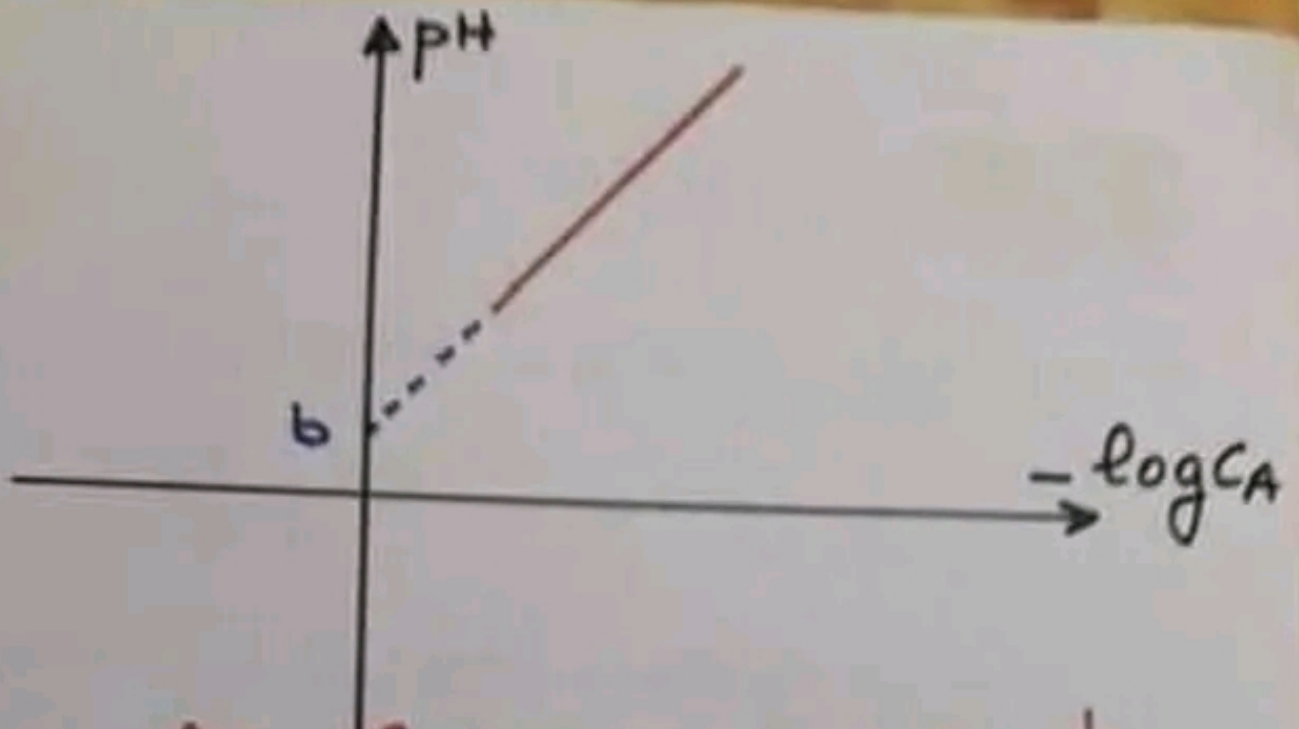
$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}}$$

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



• à même concentration : $pH \downarrow$: acidité $\uparrow$
 • à même concentration : $pH \uparrow$: basicité $\uparrow$

①



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

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

d'où $b = \frac{1}{2} pK_a$

$pK_a = 2b$

10

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.

$$pH = 2$$

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

$$+ V_e = ?$$

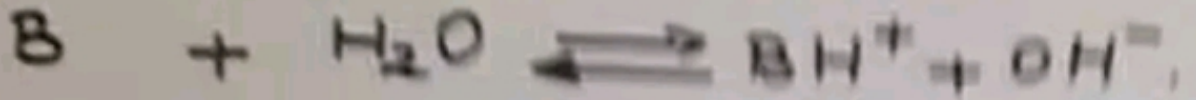
$$pH' = 2,9$$

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

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

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

IV - pH d'une base faible:



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

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

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

$pH > 8$: 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 $\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C_B}$

(13)

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 $K_b = \alpha_f^2 \cdot C_B$

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

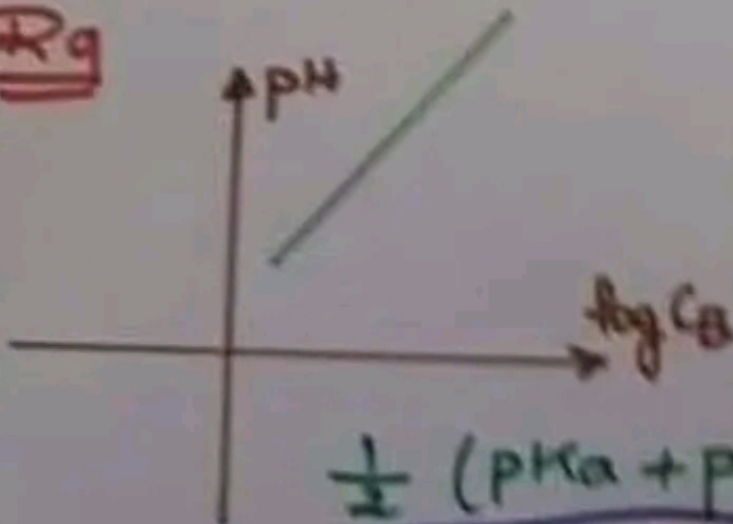
$$10^{pK_a - pK_e} = \frac{10^{\Delta pH - \Delta pK_e}}{C_B}$$

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

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

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

Ex 9



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

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

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

$$pK_a = 2b - pK_e$$

14

- * 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: $C_B > [OH^-]$.

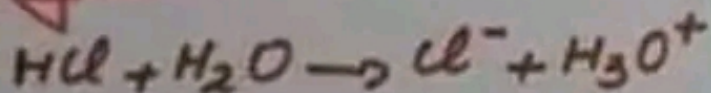
HCl

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

$$pH = 2$$

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

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

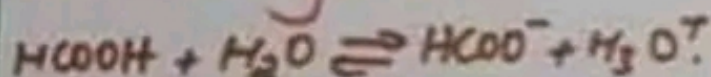
**HCOOH**

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

$$pH = 3,8$$

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

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

**NaOH**

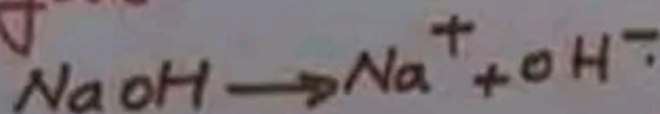
$$C_B = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$pH = 12$$

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

$$= C_B: \text{NaOH}: \text{base}$$

forte.

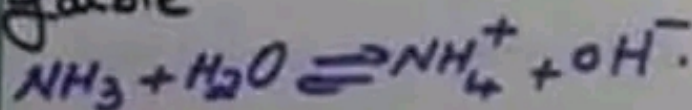
**NH₃**

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

$$pH = 10,4$$

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

$C_B > [OH^-]$: **NH₃**: base faible



Taux d'avancement final,

1) Pour les 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) Pour les bases: $\alpha_f = \frac{[OH^-]}{C_B} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C_B}$

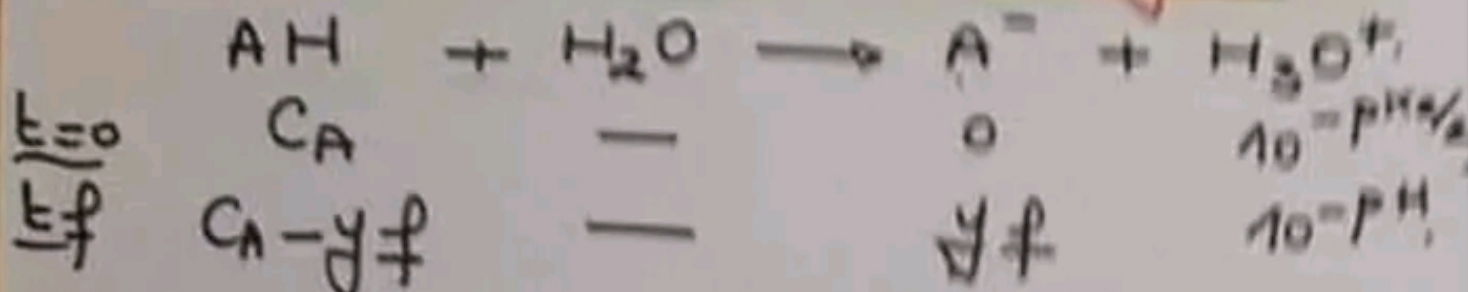
- si $\alpha_f = 1$: base forte.
- si $\alpha_f < 1$: base faible.
- si $\alpha_f < 5 \cdot 10^{-2}$: base faiblement ionisée

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

$y - x = y$

3)

I - pH d'un acide fort



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

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

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

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

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

donc $y_f = 10^{-\text{pH}}$

Acide est fort, ionisation totale.

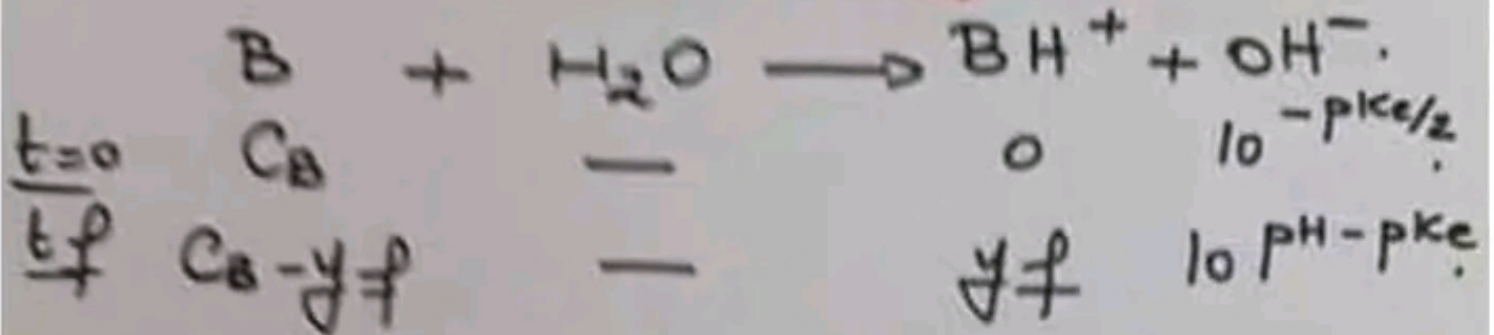
$$\rightarrow C_A - y_f = 0 \rightarrow y_f = C_A$$

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

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

(4)

II - pH d'une base forte :



$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_b + [\text{OH}^-]_e \\
 &= [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 &= y_f + [\text{H}_3\text{O}^+]
 \end{aligned}$$

$$y_f = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{pH - pK_e} - 10^{-pH}$$

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

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

• B : base forte (ionisation totale) donc

$$\text{C}_B - y_f = 0 \rightarrow y_f = \text{C}_B$$

$$10^{pH - pK_e} = \text{C}_B$$

$$pH - pK_e = \log \text{C}_B$$

$$pH = pK_e + \log \text{C}_B$$

⑥

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

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

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

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

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

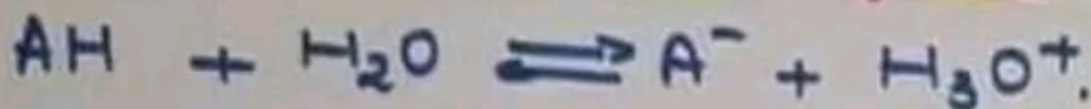
Ex : $n = 10$; $\log 10 = 1$.

$$pH' = pH - 1.$$

Ex Suite a une dilution : pK_e reste la même et égale à 1.

⑦

III - pH d'un acide faible.



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

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_a + [H_3O^+]_e = [A^-] + [OH^-]$$

$$= y_f + [OH^-] \rightarrow y_f = [H_3O^+] - [OH^-]$$

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

$pH \leq 6$: $10^{pH - pK_e}$ 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 $\alpha_f = \frac{10^{-pH}}{C_A}$

(8)

Loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \\ = \frac{y_f \cdot 10^{-pH}}{C_A - y_f}$$

or $y_f = 10^{-pH} = z_f \cdot C_A$.

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

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

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

d'où $K_a = C_A \cdot z_f^2$

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

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

⑨ $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$