

# PH des solutions aqueuses

## I. Les différents types de solutions acido-basiques

### Rappels

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

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

## II. Acide fort : Un acide fort est totalement dissocié

	acide (1) <b>HA</b>	base (2) <b>H<sub>2</sub>O</b>	base conjuguée (1) <b>A<sup>-</sup></b>	acide conjugué (2) <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>
Concentration initiale	<b>C<sub>HA</sub></b>	en excès	0	0
Concentration à l'équilibre	0	en excès	<b>C<sub>HA</sub></b>	<b>C<sub>HA</sub></b>

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = -\log C_{\text{HA}}$$

$C_{\text{HA}}$  étant la concentration initiale d'acide exprimée en mol.L<sup>-1</sup> ou molaire.

### III. Base forte : Une base forte est totalement dissociée

	base (1) <b>B</b>	+ acide (2) <b>H<sub>2</sub>O</b>	→	acide conjugué (1) <b>HB<sup>+</sup></b>	+ base conjugée (2) <b>OH<sup>-</sup></b>
Concentration initiale	<b>C<sub>B</sub></b>			0	0
Concentration à l'équilibre	0	en excès		<b>C<sub>B</sub></b>	<b>C<sub>B</sub></b>

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

$$\text{pH} = - \log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad (K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-])$$

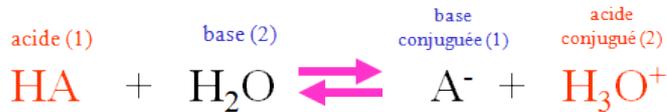
$$\text{pH} = - \log \frac{K_w}{C_B} \quad ([\text{OH}^-] = C_B)$$

$$\text{pH} = - (\log 10^{-14} - \log C_B) \quad (K_w = 10^{-14})$$

$$\text{pH} = - \log 10^{-14} + \log C_B \quad (\log a/b = \log a - \log b) \quad (\text{propriété des log})$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_B$$

## IV. Acide faible : un acide faible est partiellement dissocié



Il s'agit d'une réaction équilibrée

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad (\text{on néglige la réaction d'autoprotolyse})$$

$$[\text{HA}] \simeq C_{\text{HA}} \quad (\text{l'acide est faible, il est donc très peu présent})$$

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante d'acidité de la manière suivante:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{Or } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\log (K_a)^{1/2} \cdot (C_{\text{HA}})^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a - \log \frac{1}{2} \cdot C_{\text{HA}}$$

... ou ...

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

$$\text{car } -\log K_a = \text{p}K_a$$

## V. Base faible : une base faible placée en solution aqueuse



Il s'agit d'une réaction équilibrée

$$\begin{aligned} [\text{HB}^+] &= [\text{OH}^-] \quad (\text{on néglige la réaction d'autoprotolyse}) \\ [\text{B}] &\simeq \text{C}_B \quad (\text{la base est faible; donc très peu présente en fin de réaction}) \end{aligned}$$

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante d'acidité de la manière suivante:

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_B]} \quad \text{Or } = [\text{HB}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_B]}$$

$$K_b \cdot \text{C}_B = [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (\text{il faut faire apparaître } \text{H}_3\text{O}^+)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w^{2 \cdot 1}}{\frac{K_w}{K_a} \cdot \text{C}_B} \quad (\text{relation entre } K_a \text{ et } K_b)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a}{\text{C}_B}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{\text{C}_B}} \quad (\text{or } \sqrt{x} = x^{1/2})$$

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{K_w \cdot K_a}{\text{C}_B} \right)^{1/2} \quad (\text{car } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{pH} = -(\log K_w^{1/2} + \log K_a^{1/2} - \log \text{C}_B^{1/2})$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot \log K_a + \frac{1}{2} \cdot \log \text{C}_B$$

... ou ...

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log \text{C}_B$$

car  $-\log K_a = \text{p}K_a$

## VI. Mélange Tampon : Solution d'un acide faible et de sa base conjuguée

exemple :

Constante d'acidité de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{B}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log K_a + \log \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

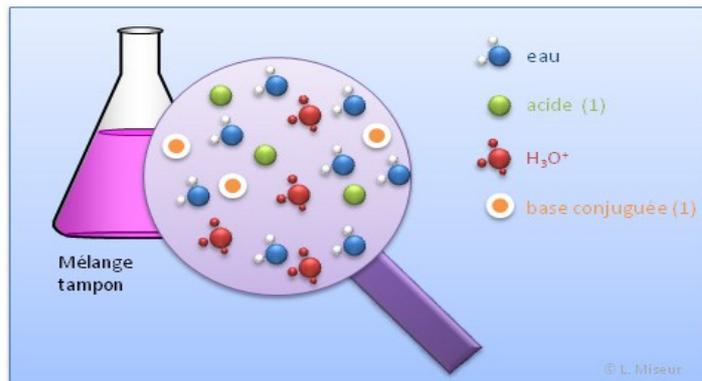
... ou ...

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

Si la solution est composée d'une base faible et de son acide conjugué ou d'un acide faible et de sa base conjuguée, on parlera de mélange tampon. Ce mélange aura comme caractéristique de garder un pH très stable. Ce type de solution est utilisé pour étalonner les pH-mètres.

- Un mélange tampon auquel j'ajoute du chlorure d'hydrogène (HCl) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) va garder un pH très stable. La variation de pH pour de petits ajouts sera très faible alors qu'un même ajout dans de l'eau distillée provoquerait des écarts de pH de plus de 4 unités (soit 10.000 fois plus !).

## Composition d'un mélange tampon : Acide / base conjuguée

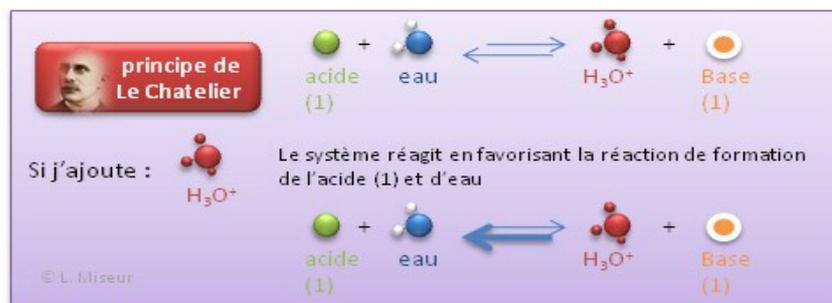


Dans un mélange tampon, l'on retrouve : l'eau, l'acide, sa base conjuguée et  $H_3O^+$ . Ces différentes espèces sont en équilibres dans la solutions.

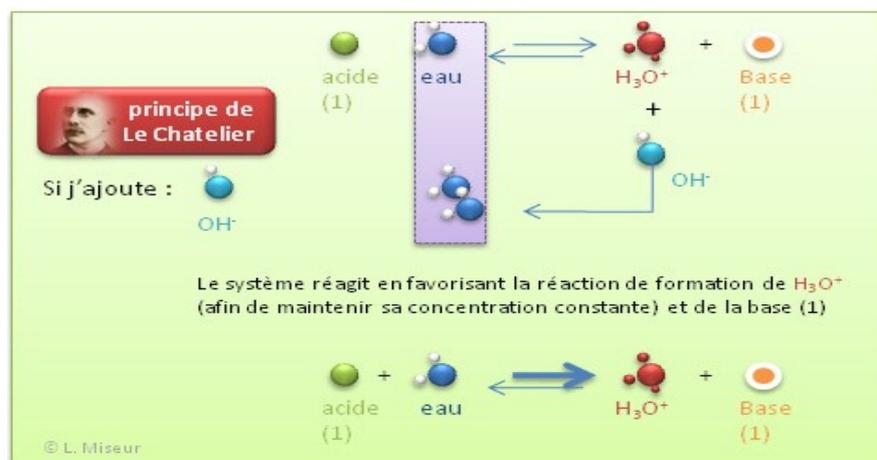


### Que se passe-t-il lorsque je modifie l'équilibre?

#### Par ajout d'un acide fort (HCl)



#### Par ajout d'une base forte (NaOH)



Nous voyons donc que ces faibles variations de pH (qui sont donc de faibles variations de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) peuvent être expliquée sur base du principe de Le Chatelier.

Ces mélanges ont toutefois une limite ! Pour l'ajout de trop grande quantité de base ou d'acide, l'une des deux espèces du couple acide-base pourrait se retrouver totalement consommée et dans ce cas, la réaction deviendrait trop favorisée dans un sens et même complète.

Le pH d'une solution tampon composée de concentrations identiques en base et en acide vaut exactement la valeur du  $\text{pK}_a$  ( $-\log(\text{K}_a)$ ) du couple.

## Comment réaliser des mélanges tampon ?

- Par l'ajout d'une même quantité de base et d'acide (du même couple !)
- Par la neutralisation partielle de l'acide du couple par une base forte (la neutralisation par une base forte fera apparaître la base conjuguée de l'acide)
- Par la neutralisation partielle de la base du couple par un acide fort (la neutralisation par un acide fort de la base conjuguée du couple fera apparaître l'acide)

### VII. Synthèse des formules de calcul de pH

acide fort

$$\text{pH} = -\log C_{\text{HA}}$$

base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{B}}$$

acide faible

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

... ou ...

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

base faible

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{B}}$$

... ou ...

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{B}}$$

acide faible / base conjuguée ou base faible / acide conjugué

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

... ou ...

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$