

①

pH des solutions aqueuses

* Solution neutre

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

$$= [H_3O^+]^2$$

$$= [OH^-]^2$$

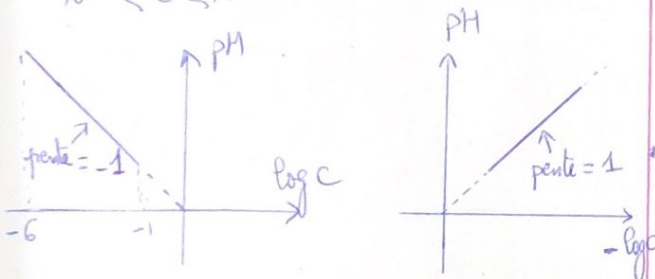
$$\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = \sqrt{10^{-pK_e}} = 10^{-\frac{pK_e}{2}}$$

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

* pH d'une solution d'un acide fort

Acide fort $\Rightarrow [H_3O^+] = C \Rightarrow \boxed{pH = -\log C}$

$10^{-6} < C < 10^{-1}$



* pH d'une solution d'un acide faible

T.A.V

	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$			
$t=0$	C	excès	0	$10^{-pK_a/2}$
$t=t_f$	$C - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

1^{ère} approximation $pH < 6$, on néglige les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau : $[A^-] = [H_3O^+] = y_f = 10^{-pH}$

$$\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{y_f}{C} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$$\boxed{\alpha_f = \frac{10^{-pH}}{C}} \Rightarrow 10^{-pH} = \alpha_f \cdot C$$

$$\Rightarrow pH = -\log(\alpha_f \cdot C) = -\log \alpha_f - \log C$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = -\log \alpha_f - \log C}$$

* Exprimer K_a en fonction de α_f et C

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

$$= \frac{\alpha_f^2 C^2}{C - \alpha_f C}$$

$$\boxed{K_a = \frac{\alpha_f^2 C}{1 - \alpha_f}}$$

2^{ème} approximation : L'acide est faiblement ionisé ($\alpha_f < 0,05$) $\Rightarrow \alpha_f \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha_f \approx 1$

ou $\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{y_f}{C} \ll 1 \Rightarrow y_f \ll C \Rightarrow C - y_f \approx C$

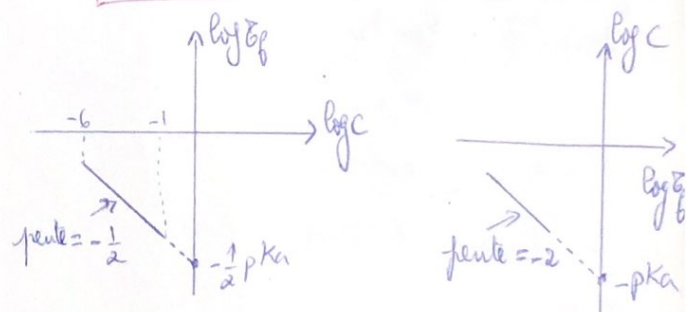
$$\Rightarrow \boxed{K_a = \alpha_f^2 C} \Rightarrow \boxed{\alpha_f = \sqrt{\frac{K_a}{C}}}$$

$$\Rightarrow \log \alpha_f = \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$\Rightarrow \log \alpha_f = -\frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$\Rightarrow \boxed{\log \alpha_f = -\frac{1}{2} \log C - \frac{1}{2} pK_a}$$

$$\Rightarrow \boxed{\log C = -2 \log \alpha_f - pK_a}$$



* Exprimer le pH d'un acide faible et d'un acide faiblement ionisé en fonction du pK_a et de α_f

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

$$\boxed{K_a = \frac{10^{-pH} \alpha_f}{1 - \alpha_f}}$$

$$\Rightarrow \log K_a = -pH + \log\left(\frac{\alpha_f}{1-\alpha_f}\right)$$

$$\Rightarrow pH = -\log K_a + \log\left(\frac{\alpha_f}{1-\alpha_f}\right)$$

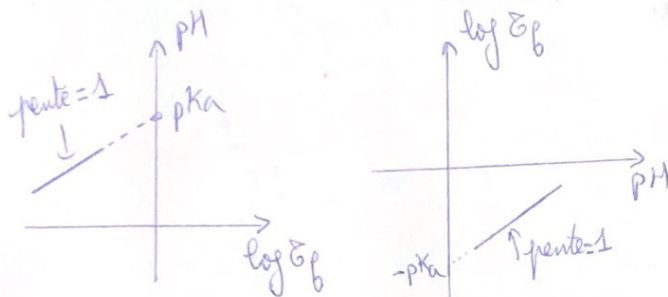
$$\Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{\alpha_f}{1-\alpha_f}\right) = pK_a - \log\left(\frac{1-\alpha_f}{\alpha_f}\right)$$

pour un acide faible

si l'acide est faiblement ionisé $1-\alpha_f \approx 1$

$$pH = pK_a + \log \alpha_f = \log \alpha_f + pK_a$$

pour un acide faiblement ionisé



* D'après les courbes précédentes justifier que l'acide est faible

Réponse : $\log \alpha_f < 0 \Rightarrow \alpha_f < 1$
 \Rightarrow l'acide est faible

* Déduire l'expression de pH d'un acide faiblement ionisé en fonction du pK_a et de C

Réponse $\alpha_f = \frac{10^{-pH}}{C}$ et on a

$$K_a = 10^{-pH} \times \alpha_f \quad \text{car } 1-\alpha_f \approx 1$$

$$\Rightarrow \alpha_f = \frac{K_a}{10^{-pH}} = 10^{pH-pK_a}$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-pH}}{C} = 10^{pH-pK_a}$$

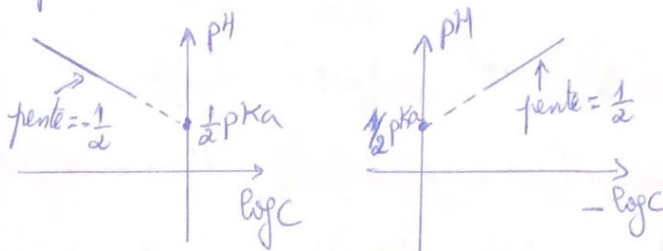
$$-pH - \log C = pH - pK_a$$

$$2pH = pK_a - \log C$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) \quad \text{SS}$$

$$\Rightarrow C = 10^{pK_a - 2pH}$$

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



* Montrer que pour un acide faiblement ionisé $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$

réponse: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$ or $[H_3O^+] = [A^-]$ et $[AH] = C - y_f$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - y_f} \quad \text{or l'acide est faiblement ionisé donc } C - y_f \approx C$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \Rightarrow 10^{-pK_a} = \frac{10^{-2pH}}{C}$$

$$\Rightarrow \log 10^{-pK_a} = -2pH - \log C$$

$$-pK_a = -2pH - \log C$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) \quad \text{SS}$$

* La dilution

Décrire le protocole expérimental:

On prélève un volume $V_0 = \dots$ mL de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de capacité V_0 , on le verse dans une fiole jaugée de

(2)

capacité $V = V_0 + V_e$; ($V_e \pm V_{\text{eau ajoutée}}$)
 puis on complète avec de l'eau distillée
 à l'aide d'une pissette jusqu'au trait
 de jauge et on agite pour homogénéiser
 la solution.

* Au cours de la dilution: mbe de
 mole reste est
 $n_i = n_f \Rightarrow C_0 V_0 = C \cdot V$

soit m : nombre de fois de dilution

$$m = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = \frac{V_0 + V_e}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0}$$

avec $m > 1 \Rightarrow \log m > 0$

on dilue m fois \Rightarrow

$$\begin{cases} C = \frac{C_0}{m} \\ V = m V_0 = V_e + V_0 \\ V_e = (m-1) V_0 \\ \frac{V_e}{V_0} = m-1 \end{cases}$$

* Influence de la dilution sur
 le pH d'une solution d'acide fort

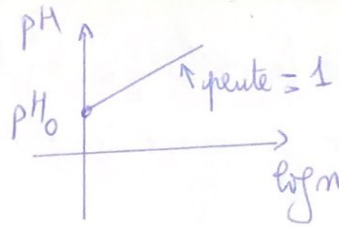
Acide fort $\begin{cases} C_0 \\ V_0 \\ \text{avant la dilution} \\ (S_0) \end{cases} \begin{cases} pH_0 = -\log C_0 \\ \epsilon_{p_0} = 1 \end{cases} \xrightarrow{+ V_e} \text{après dilution} \begin{cases} (S) \\ C = \frac{C_0}{m} \\ V = m V_0 \\ = V_0 + V_e \\ pH = -\log C \\ \epsilon_p = 1 \end{cases}$

$$pH = -\log C = -\log \frac{C_0}{m}$$

$$pH = -\log C_0 + \log m$$

$$pH = pH_0 + \log m$$

La dilution augmente
 le pH d'un acide
 fort de $\log m$



$$\Delta pH = pH - pH_0 = \log m$$

\hookrightarrow la variation de pH est une
augmentation

$$\log m = \Delta pH \Rightarrow m = 10^{\Delta pH}$$

$$m = 10^{\Delta pH} = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0}$$

$$V_e = (m-1) V_0 = (10^{\Delta pH} - 1) V_0$$

• Montrer que l'acide est totalement
 ionisé dans l'eau: \Rightarrow montrer que
 $\epsilon_f = \epsilon_{f_0} = 1$ (avant et après
 dilution)

Avant dilution: $\epsilon_{f_0} = \frac{10^{-pH_0}}{C_0} = 1$

Après dilution: $\epsilon_f = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-(pH_0 + \log m)}}{C}$

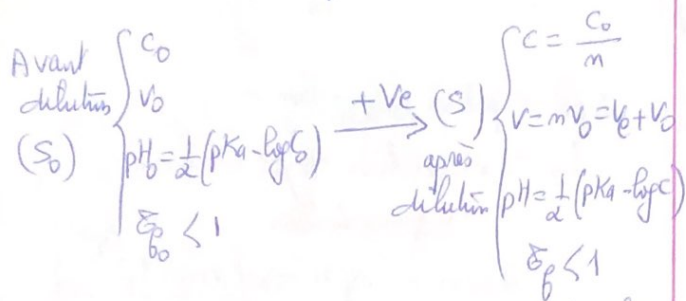
$$= \frac{10^{-pH_0} \times 10^{-\log m}}{\frac{C_0}{m}}$$

$$= \frac{10^{-pH_0}}{C_0} \times m \times 10^{\log \frac{1}{m}}$$

$$= \epsilon_{f_0} \times m \times \frac{1}{m} = \epsilon_{f_0}$$

$$\Rightarrow \epsilon_f = \epsilon_{f_0} = 1$$

* Influence de la dilution sur le pH d'un acide faiblement ionisé:

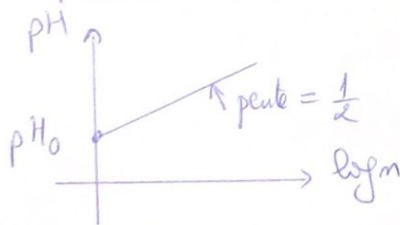


Rq: K_a ne varie pas au cours de la dilution car elle ne dépend que de la température

• Après dilution: $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow pH &= \frac{1}{2}(pK_a - \log \frac{c_0}{m}) \\ &= \frac{1}{2}(pK_a - \log c_0 + \log m) \\ &= \frac{1}{2}(pK_a - \log c_0) + \frac{1}{2} \log m \end{aligned}$$

$$pH = pH_0 + \frac{1}{2} \log m$$



$$\Delta pH = pH - pH_0 = \frac{1}{2} \log m$$

↳ la variation est une augmentation

$$\log m = 2 \Delta pH \Rightarrow m = 10^{2 \Delta pH}$$

$$m = 10^{2 \Delta pH} = \frac{c_0}{c} = \frac{v}{v_0} = 1 + \frac{v_e}{v_0}$$

$$v_e = (m - 1)v_0 = (10^{2 \Delta pH} - 1)v_0$$

* Montrer que $\alpha_f = \alpha_{f_0} \sqrt{m}$?
 $= \alpha_{f_0} \sqrt{\frac{c_0}{c}}$?

et $v_e = \left(\left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{f_0}} \right)^2 - 1 \right) v_0$?

Réponse:

1^{ère} méthode

$$\alpha_f = \frac{10^{-pH}}{c} = \frac{10^{-pH_0 - \frac{1}{2} \log m}}{\frac{c_0}{m}}$$

$$= \frac{10^{-pH_0}}{c_0} \times m \times 10^{-\frac{1}{2} \log m}$$

$$= \alpha_{f_0} \times m \times 10^{\log m^{-1/2}}$$

$$= \alpha_{f_0} \times m \times m^{-1/2}$$

$$= \alpha_{f_0} \times m \times \frac{1}{\sqrt{m}}$$

$$\alpha_f = \alpha_{f_0} \times \sqrt{m} \quad \text{or } m = \frac{c_0}{c} = 1 + \frac{v_e}{v_0}$$

$$\alpha_f = \alpha_{f_0} \sqrt{\frac{c_0}{c}} = \alpha_{f_0} \sqrt{1 + \frac{v_e}{v_0}}$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha_f}{\alpha_{f_0}} = \sqrt{1 + \frac{v_e}{v_0}}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{v_e}{v_0} = \left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{f_0}} \right)^2$$

$$\Rightarrow v_e = \left(\left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{f_0}} \right)^2 - 1 \right) \times v_0$$

③ 2^e méthode Au cours de la dilution
 $K_a = cte$
 avant la dilution
 $K_a = \alpha_f^2 C_0$

après la dilution
 $K_a = \alpha_f^2 C$

$$\Rightarrow \alpha_{f0}^2 C_0 = \alpha_f^2 C$$

$$\frac{\alpha_f^2}{\alpha_{f0}^2} = \frac{C_0}{C} \Rightarrow \frac{\alpha_f}{\alpha_{f0}} = \sqrt{\frac{C_0}{C}}$$

$$\Rightarrow \alpha_f = \alpha_{f0} \sqrt{\frac{C_0}{C}} = \alpha_{f0} \sqrt{m}$$

$$m > 1 \Rightarrow \sqrt{m} > 1 \Rightarrow \alpha_f > \alpha_{f0}$$

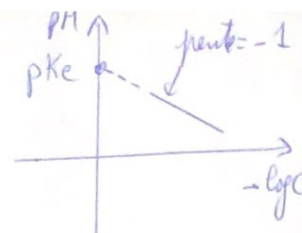
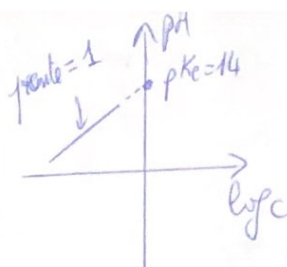
\Rightarrow La dilution favorise l'ionisation d'un acide faiblement ionisé et aussi déplace l'équilibre dans le sens direct

* pH d'une solution aqueuse d'une base forte

Base forte $\Rightarrow [OH^-] = C$
 $\Rightarrow 10^{pH-pK_e} = C$

$$\Rightarrow pH - pK_e = \log C$$

$$\Rightarrow pH = pK_e + \log C \quad \text{pH d'une base forte}$$



* pH d'une solution aqueuse de base faible et faiblement ionisée

T.M.V	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$			
$t=0$	C	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_f	$C - y_f$	excès	y_f	10^{pH-pK_e}

1^{ère} approximation $pH > 8$: on néglige les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau $\Rightarrow [OH^-] = [BH^+] = y_f$
 $= 10^{pH-pK_e}$

$$\alpha_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{y_f}{C} = \frac{[BH^+]}{C} = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

$$\alpha_f = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

$$\Rightarrow 10^{pH-pK_e} = \alpha_f \cdot C$$

$$pH = pK_e + \log(\alpha_f C)$$

$$pH = pK_e + \log \alpha_f + \log C \quad \leftarrow \text{base faible}$$

* Exprimer K_b et K_a en fonction de α_f et de C

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{y_f^2}{C - y_f} = \frac{\alpha_f^2 C}{1 - \alpha_f}$$

$$\text{or } K_b = \frac{K_e}{K_a} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{\gamma_f^2 C}{1 - \gamma_f}$$

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

• Si la base est faiblement ionisée

$$\Rightarrow 1 - \gamma_f \approx 1$$

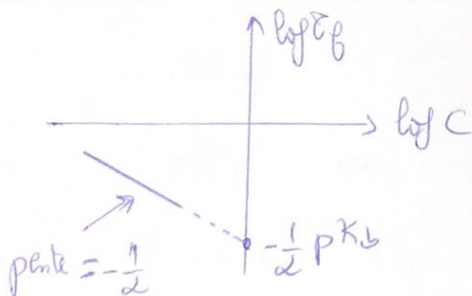
$$\Rightarrow K_b = \gamma_f^2 C \text{ et } K_a = \frac{K_e}{\gamma_f^2 C}$$

$$\Rightarrow \gamma_f = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

$$\Rightarrow \log K_b = 2 \log \gamma_f + \log C$$

$$\log \gamma_f = -\frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$\boxed{\log \gamma_f = -\frac{1}{2} \log C - \frac{1}{2} pK_b}$$



* Exprimer le pH d'une base faible et d'une base faiblement ionisée en fonction du pK_a et du γ_f

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} = \frac{10^{-pH}(C - \gamma_f)}{\gamma_f}$$

$$\Rightarrow K_a = 10^{-pH} \left(\frac{1 - \gamma_f}{\gamma_f} \right)$$

$$\log K_a = -pH + \log \left(\frac{1 - \gamma_f}{\gamma_f} \right)$$

$$-pK_a = -pH + \log \left(\frac{1 - \gamma_f}{\gamma_f} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \left(\frac{1 - \gamma_f}{\gamma_f} \right)} \leftarrow \text{base faible}$$

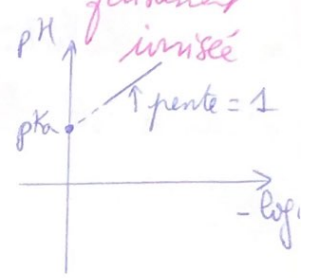
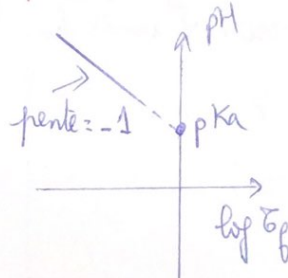
$$= pK_a - \log \left(\frac{\gamma_f}{1 - \gamma_f} \right)$$

• Si la base est faiblement ionisée

$$1 - \gamma_f \approx 1$$

$$K_a = \frac{10^{-pH}}{\gamma_f}$$

$$\boxed{pH = -\log \gamma_f + pK_a} \leftarrow \text{base faiblement ionisée}$$



* Montrer que $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$ pour une base faiblement ionisée

Réponse: $K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C - \gamma_f}$

or la base est faiblement ionisée $\Rightarrow C - \gamma_f \approx C$

$$\Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

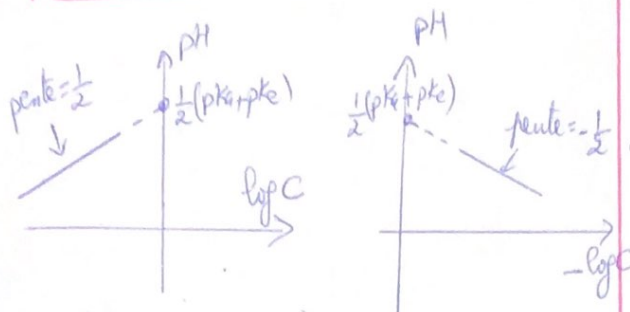
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C} = \frac{\sqrt{\frac{K_e}{K_a}} \cdot C}{C} = \frac{10^{\frac{1}{2} pK_e - \frac{1}{2} pK_a}}{C}$$

$$\log K_e - \log K_a = 2pH - 2pK_e - \log C$$

$$-pK_e + pK_a = 2pH - 2pK_e - \log C$$

$$2pH = pK_e + pK_a + \log C$$

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



$$pH = \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} (pK_a + pK_e) ; \quad pH = -\frac{1}{2} (-\log C) + \frac{1}{2} (pK_a + pK_e)$$

* Influence de la dilution sur le pH d'une base forte

Base forte (S_0) $\begin{cases} C_0 \\ V_0 \end{cases}$ $\xrightarrow{+V_e}$ (S_1) $\begin{cases} C = \frac{C_0}{m} \\ V = mV_0 \\ V_0 + V_e \end{cases}$

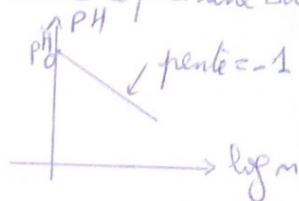
avant la dilution $\begin{cases} pH_0 = pK_e + \log C_0 \\ \alpha_{f_0} = 1 \end{cases}$ après dilution $\begin{cases} pH = pK_e + \log C \\ \alpha_f = 1 \end{cases}$

$$pH = pK_e + \log C$$

$$= pK_e + \log \frac{C_0}{m} = pK_e + \log C_0 - \log m$$

$$pH = pH_0 - \log m$$

La dilution diminue le pH d'une base forte de $\log m$



Attention ΔpH

$$\Delta pH = pH_0 - pH = \log m$$

La variation de pH est une diminution

$$m = 10^{\Delta pH} = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = \frac{V_0 + V_e}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0}$$

$$V_e = (10^{\Delta pH} - 1) V_0$$

* Influence de la dilution sur le pH d'une base faiblement ionisée

Avant dilution (S_0) $\begin{cases} C_0 \\ V_0 \end{cases}$ $\xrightarrow{+V_e}$ n fois dilution (S) $\begin{cases} C = \frac{C_0}{m} \\ V = mV_0 = V_0 + V_e \end{cases}$

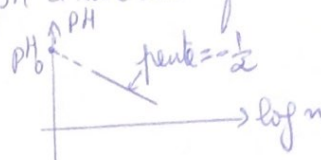
$pH_0 = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_0)$ $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C)$

$\alpha_{f_0} < 1$ $\alpha_f < 1$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log \frac{C_0}{m})$$

$$pH = pH_0 - \frac{1}{2} \log m$$

la dilution diminue le pH d'une base faiblement ionisée de $\frac{1}{2} \log m$



$$\Delta pH = pH_0 - pH = \frac{1}{2} \log m$$

$$\Rightarrow m = 10^{2\Delta pH} = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0}$$

$$V_e = (10^{2\Delta pH} - 1) V_0$$

* Montrer que $\alpha_f = \alpha_{f_0} \sqrt{m}$

$K_b = \alpha_f^2 C$ ne varie pas par dilution

$$\alpha_{f_0}^2 C_0 = \alpha_f^2 C \Rightarrow \alpha_f = \alpha_{f_0} \sqrt{\frac{C_0}{C}}$$

$$\alpha_f = \alpha_{f_0} \sqrt{m}$$

or $m > 1$ et $\sqrt{m} > 1$

La dilution favorise l'ionisation d'une base faiblement ionisée (déplace l'équilibre dans le sens direct)

Remarque : choix du matériel adéquat
on donne des fioles jaugées de 50mL, 150mL,
100mL, 200mL

et des pipettes jaugées de 2mL, 15mL, 10mL,
20mL

on dilue la solution 20 fois

$$n = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = 1 + \frac{V_e}{V_0} = \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}}$$

On prélève un volume $V_0 = 10\text{mL}$ de
la solution mère à l'aide d'une
pipette jaugée de 10mL. On le verse dans
une fiole jaugée de 200mL puis
on complète avec de l'eau distillée
à l'aide d'une pissette jusqu'au
trait de jauge et on agite pour
homogénéiser la solution.