



Chap. 4 – PH des SOLUTIONS AQUEUSES

Plante acidophile : l'hortensia



Plante basophile : la lavande



I- Solutions aqueuses d'acides forts et de bases fortes

1. Les monoacides forts

	AH	+ H ₂ O	→	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
E.I.	C_a	Excès		0	0
E.F	0	Excès		C_a	C_a

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

Pour un acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_a$

On déduit donc que pour un acide fort : $\text{pH} = -\log \text{C}_a = \text{pC}_a$

Formule valable si $10^{-6,5} < \text{C}_a < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



I- Solutions aqueuses d'acides forts et de bases fortes

2. Les monobases fortes

	B	+	H ₂ O	→	BH ⁺	+	HO ⁻
E.I.	C _b		Excès		0		0
E.F	0		Excès		C _b		C _b

Par définition: $\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-]$

Pour une base forte: $[\text{HO}^-] = C_b$

On déduit donc que pour une base forte: $\text{pOH} = -\log C_b = \text{p}C_b$

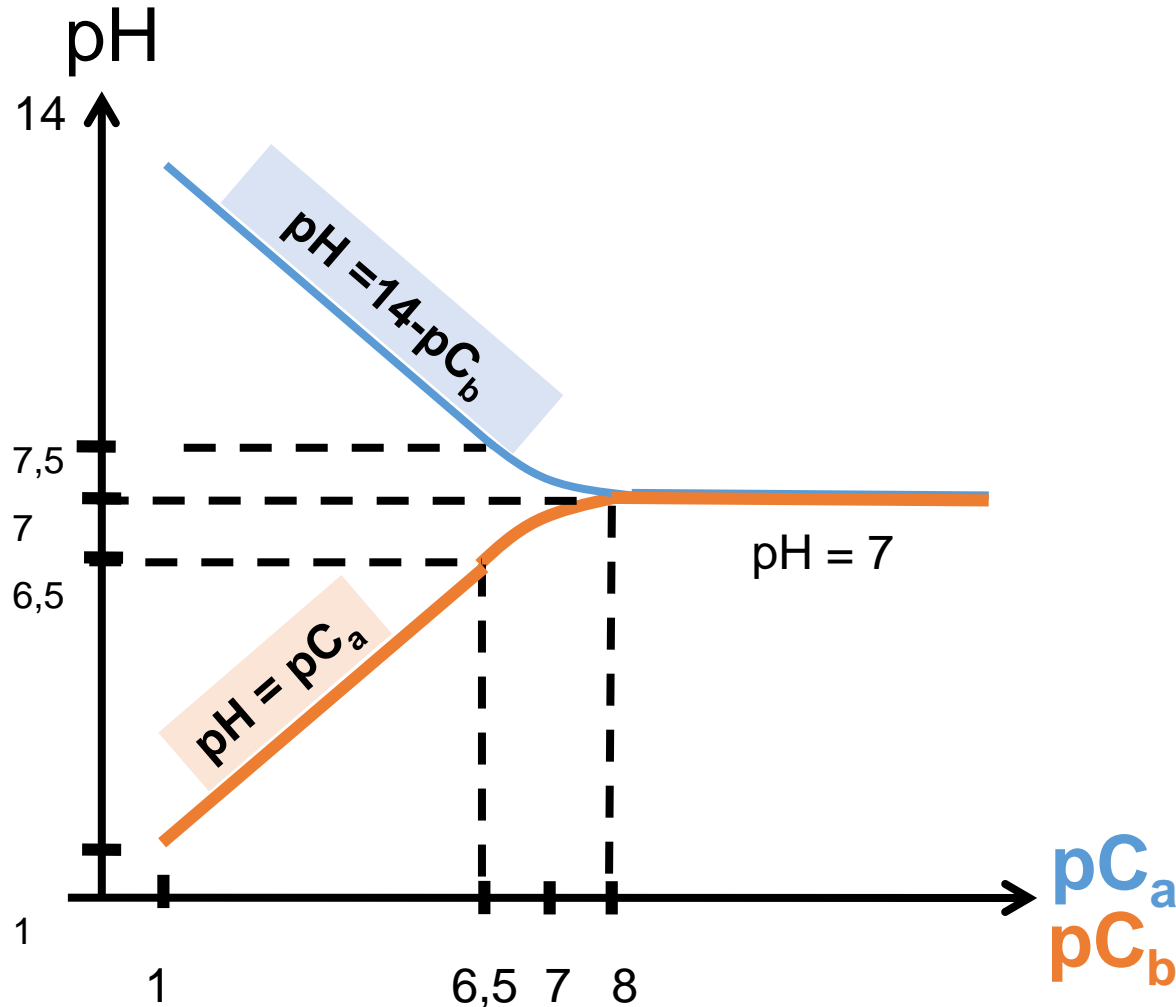
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}C_b$$

Formule valable si $10^{-6,5} < C_b < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



I- Solutions aqueuses d'acides forts et de bases fortes

3. Diagramme de Flood



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

1. Cas des monoacides faibles

On posera $[H_3O^+] = h$

	AH	+	H ₂ O	↔	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
E.I.	C _a		Excès		0		0
Eq.	C _a - αC _a		Excès		αC _a		αC _a
	= C _a - h				= h		= h

$$h = \alpha C_a$$

$$K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{h^2}{C_a - h} = \frac{\alpha^2 \cdot C_a}{1 - \alpha}$$



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

1. Cas des monoacides faibles

- **1^{er} cas** : si l'acide n'est pas trop dilué et le pK_a pas trop faible, on fait l'hypothèse que la dissociation de l'acide est inférieure à 10% soit $\alpha < 0,1$

$$K_a \approx \alpha^2 C_a \approx \frac{h^2}{C_a} \Rightarrow pH \approx \frac{1}{2} [pK_a + pC_a]$$

Le calcul fait, il faut vérifier l'hypothèse càd que l'on est bien dans le cas $\alpha < 0,1$:

- soit on calcule $\alpha = h/C_a$ et on vérifie qu'il est $< 0,1$;
- soit on vérifie que $pH < pK_a - 1$ qui est une condition équivalente.



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

1. Cas des monoacides faibles

- **1^{er} cas** : si l'acide n'est pas trop dilué et le pK_a pas trop faible, on fait l'hypothèse que la dissociation de l'acide est inférieure à 10% soit $\alpha < 0,1$

$$K_a \approx \alpha^2 C_a \approx \frac{h^2}{C_a} \Rightarrow pH \approx \frac{1}{2} [pK_a + pC_a]$$

Le calcul fait, il faut vérifier l'hypothèse càd que l'on est bien dans le cas $\alpha < 0,1$:

- soit on calcule $\alpha = h/C_a$ et on vérifie qu'il est $< 0,1$;
 - soit on vérifie que $pH < pK_a - 1$ qui est une condition équivalente.
- **2^{ème} cas** : le pK_a est petit et/ou l'acide est très dilué, ce qui laisse présager $\alpha > 0,1$, ou bien la formule approchée que l'on a appliquée dans un 1^{er} temps ne convient pas:

Il faut résoudre l'équation du 2nd degré

$$K_a = \frac{h^2}{C_a - h}$$



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

1. Cas des monoacides faibles

$$[A] = 10[B]$$

$$\alpha = 0,1$$

$$pK_a - 1$$

$$pK_a$$

pH



$$\alpha < 0,1$$

$$\alpha > 0,1$$

$$pH \approx 1/2[pK_a + pC_a]$$

$$K_a = \frac{h^2}{C_a - h}$$



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

2. Cas des monobases faibles

On posera $[\text{HO}^-] = \omega$

	B	+ H ₂ O	\rightleftharpoons	BH ⁺	+ HO ⁻
E.I.	C _b	Excès		0	0
Eq.	C _b - α C _b = C _b - ω	Excès		α C _a = ω	α C _a = ω

$$\omega = \alpha C_b$$

$$K_b = \frac{\omega [\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{\omega^2}{C_b - \omega} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$



2. Cas des monobases faibles

- **1^{er} cas** : le pK_b n'est pas trop petit et la base n'est pas trop diluée, on fait l'hypothèse que moins de 10% de la base a réagi avec l'eau soit $\alpha < 0,1$

$$K_b \approx \alpha^2 C_b \approx \frac{\omega^2}{C_b} \Rightarrow pOH \approx \frac{1}{2} [pK_b + pC_b]$$

puis $pH = 14 - pOH$

Le calcul fait, il faut vérifier l'hypothèse càd que l'on est bien dans le cas $\alpha < 0,1$:

- soit on calcule $\alpha = \omega / C_b$ et on vérifie qu'il est $< 0,1$;
- soit on vérifie que $pH > pK_a + 1$ qui est une condition équivalente.



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

2. Cas des monobases faibles

- **1^{er} cas** : le pK_b n'est pas trop petit et la base n'est pas trop diluée, on fait l'hypothèse que moins de 10% de la base a réagi avec l'eau soit $\alpha < 0,1$

$$K_b \approx \alpha^2 C_b \approx \frac{\omega^2}{C_b} \Rightarrow pOH \approx \frac{1}{2} [pK_b + pC_b]$$

puis $pH = 14 - pOH$

Le calcul fait, il faut vérifier l'hypothèse càd que l'on est bien dans le cas $\alpha < 0,1$:

- soit on calcule $\alpha = \omega / C_b$ et on vérifie qu'il est $< 0,1$;
- soit on vérifie que $pH > pK_a + 1$ qui est une condition équivalente.

- **2^{ème} cas** : le pK_b est petit et/ou la base est très diluée, ce qui laisse présager $\alpha > 0,1$, ou bien la formule approchée que l'on a appliquée dans un 1^{er} temps ne convient pas

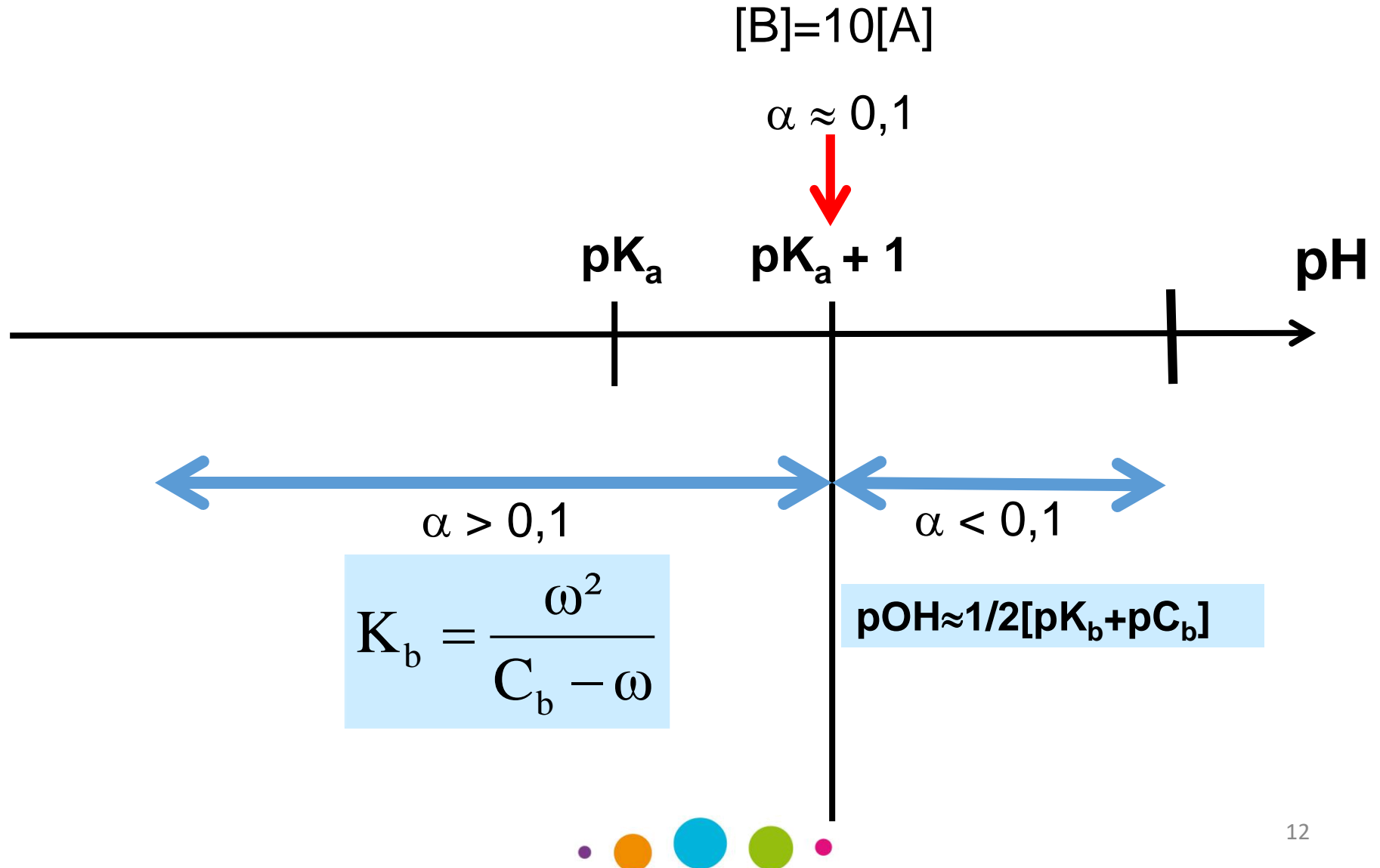
Il faut résoudre l'équation du 2nd degré :

$$K_b = \frac{\omega^2}{C_b - \omega}$$



II- Solutions aqueuses de monoacides faibles et monobases faibles

2. Cas des monobases faibles



III- Solutions de polyacides et de polybases - Mélanges d'acides - Mélanges de bases

1. Cas des polyacides et des polybases

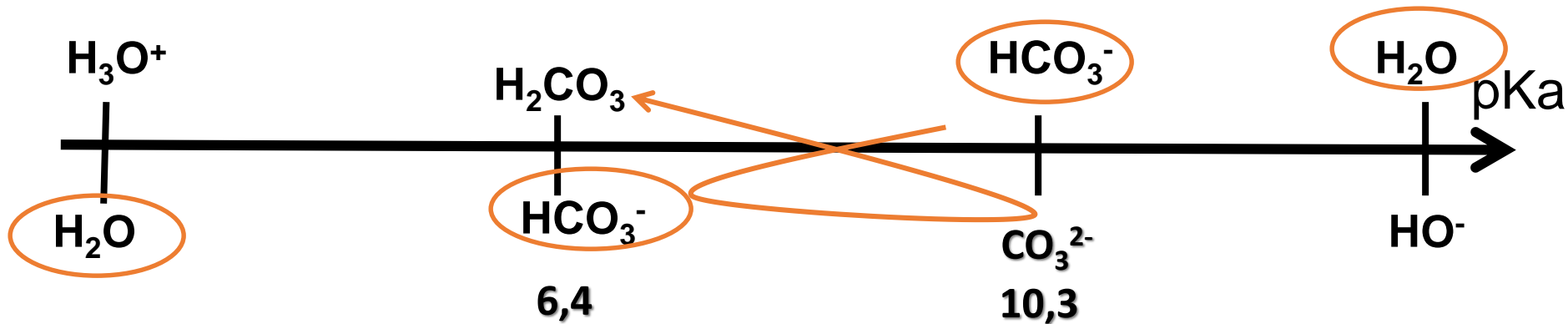
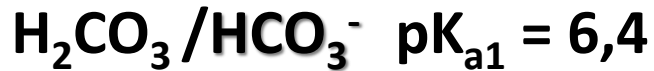
Quand $\Delta pK_a > 3$ ou 4, le pH (ou le pOH) est donné par l'acidité la plus forte (ou la basicité la plus forte).

2. Cas d'un mélange de 2 acides ou de 2 bases

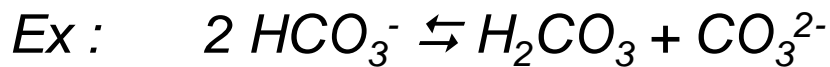
Quand $\Delta pK_a > 3$ ou 4 et quand les concentrations sont voisines, le pH (pOH) est donné par l'acide (la base) le (la) plus fort(e).



IV- PH d'une solution ampholyte



Quand la concentration **C** de l'ampholyte n'est pas trop faible, une seule R.P., la réaction de l'ampholyte avec lui-même



$$\Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2} [\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}]$$



V- Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée : solutions tampons

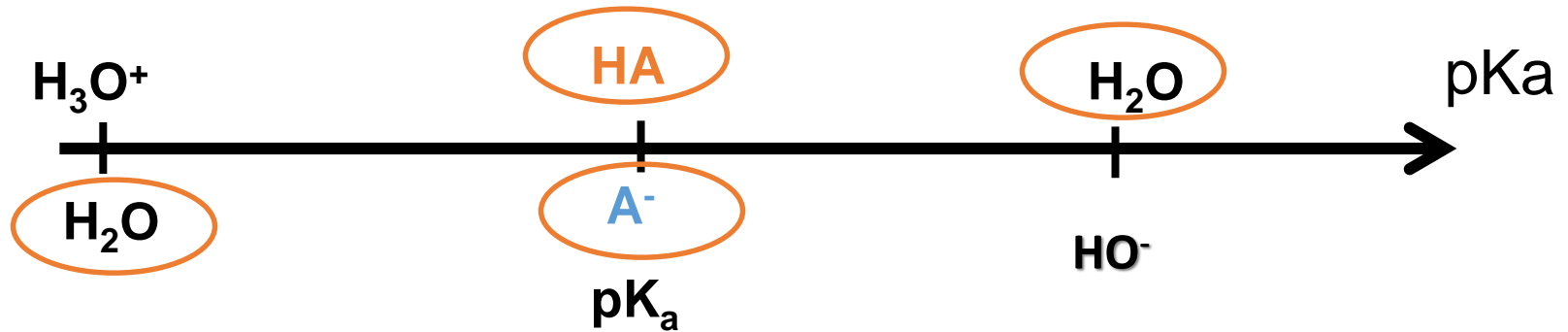
1. Solution tampon

- Un MELANGE d'ACIDE FAIBLE et de BASE FAIBLE CONJUGUEE à des concentrations voisines et pas trop faibles constitue une solution TAMPON.
- Le pH d'une solution TAMPON varie peu quand on lui ajoute :
 - une quantité modérée d'acide fort
 - une quantité modérée de base forte
 - une certaine quantité d'eau.
- Quand la solution ne remplit qu'un ou deux critère(s) et non les 3, on dit qu'elle est PSEUDO TAMPON.



V- Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée : solutions tampons

2. pH du mélange



$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = pK_a + \log \frac{[A^-]_i}{[AH]_i}$$

Rem : quand $[AH]_i = [A^-]_i$ le pH du mélange est $pH = pK_a$



V- Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée : solutions tampons

3. Comment préparer des solutions tampons

2 méthodes :

Méthode 1 : on réalise des mélanges d'acide faible et de base faible conjuguée

Méthode 2 : on réalise des dosages et on s'arrête quand dans le bécher on est en présence d'acide et de base faible conjuguée, càd autour de la demi-équivalence.

