

Le pH des solutions

Introduction :

Nous savons que les réactions acido-basiques sont le siège d'un échange de protons entre deux couples acide/base. Cependant, il est important d'avoir une grandeur physique permettant de caractériser et de quantifier la notion même d'acidité.

Dans une première partie, ce cours introduira la notion de potentiel hydrogène noté **pH** ainsi que la relation mathématique exprimant le **pH** en fonction de la concentration en ions oxonium H_3O^+ présents en solution. Nous verrons alors comment le **pH** permet de quantifier la notion d'acidité. Finalement, dans une troisième partie, deux méthodes quantitatives permettant de déterminer la concentration molaire d'un soluté dans une solution seront détaillées : le titre massique et le titrage par suivi pH-métrie.

1 | Le potentiel hydrogène



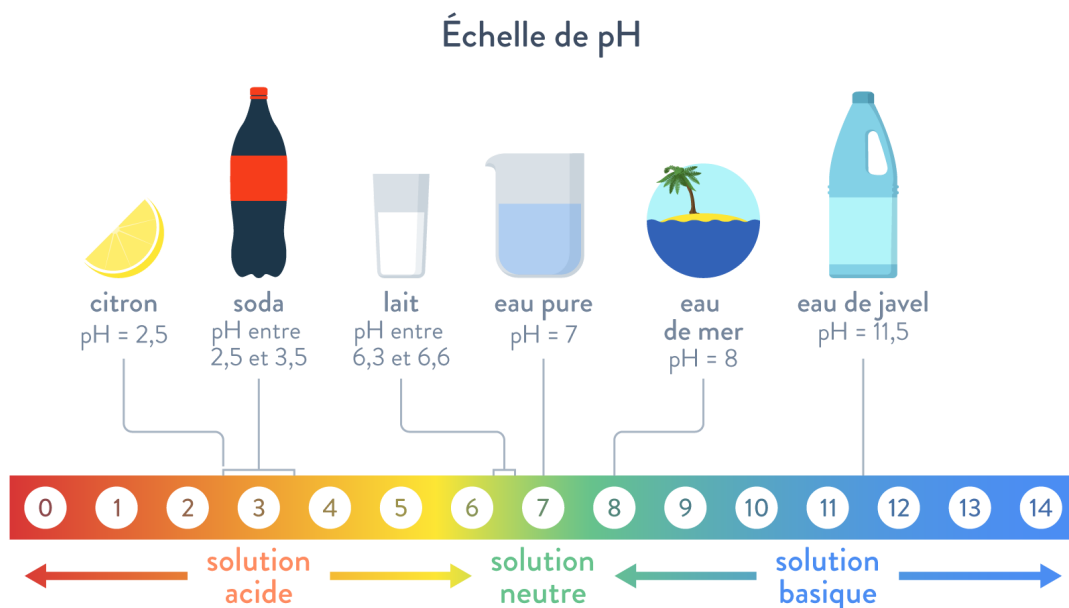
Définition

Potentiel hydrogène :

Le potentiel hydrogène, appelé **pH**, est une grandeur sans dimension qui mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, en milieu aqueux à 25°C :

- une solution est dite neutre si le $\text{pH} = 7$;
- une solution est dite acide si $0 < \text{pH} < 7$;
- une solution est dite basique si $7 < \text{pH} < 14$.

→ Le **pH** d'une solution est compris entre 0 et 14.



© SCHOOLMOUV

Prenons quelques exemples en guise d'illustration.

- L'eau pure a un **pH** = 7 ; une telle solution est donc neutre.
- Le **pH** du jus de citron est environ 2,5. Il est inférieur à 7. Le jus de citron est donc acide.
- Enfin, le **pH** de l'eau de javel est environ 11,5, il est supérieur à 7. L'eau de javel est une solution basique.

 **À retenir**

Expérimentalement, le **pH** d'une solution est déterminé de façon précise à l'aide d'un **pH-mètre**. Le papier-pH quant à lui ne fournit qu'une valeur grossière.

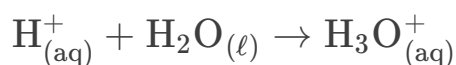
 **Exemple**

On considère un couple acide/base, AH/A^- dont la demi-équation pourrait s'écrire :



→ Il s'agit ici d'une écriture symbolique. En effet, un proton H^+ ne peut exister à l'état libre.

En milieu aqueux, les protons H^+ libérés sont captés par des molécules de solvant H_2O auxquelles ils s'associent pour donner des ions H_3O^+ appelés **ions oxonium** selon la réaction simplifiée :



Comme nous l'avons expliqué précédemment, **l'échelle de pH** va nous permettre de quantifier l'acidité d'une solution. Nous avons ainsi remarqué que la quantité d'ions H_3O^+ , présents dans une solution aqueuse, définit le caractère acide d'une solution.

→ Plus la concentration en ions H_3O^+ sera importante, plus la solution sera acide et inversement.



À retenir

Sørensen, chimiste danois, définit alors le **pH** par la relation mathématique suivante :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o} \right)$$

ce qui implique

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^o \times 10^{-\text{pH}}$$

Avec :

- \log le logarithme décimal ;
- C^o la concentration standard fixée, par convention, à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Exemple

- 1 Dans une solution aqueuse, on mesure une concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette réaction est-elle acide, neutre ou basique ?

Pour déterminer si cette solution est acide, neutre ou basique, on calcul :

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}\right) \\ &= -\log\left(\frac{5 \times 10^{-4}}{1}\right) \\ &\approx 3\end{aligned}$$

Le **pH** de cette solution étant **3**, c'est donc une solution acide.

- 2 À l'aide d'un pH-mètre, on mesure le **pH** d'une solution. On note **pH = 9**.
Calculez la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ présents dans cette solution.

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= C^o \times 10^{-\text{pH}} \\ &= 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

2 | Relation expérimentale entre **pH** et concentration en ions oxonium

On dispose de **20 mL** d'une solution aqueuse **A** d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ ; \text{Cl}^-$) de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On prépare 4 solutions : $\frac{A}{10}$, $\frac{A}{100}$, $\frac{A}{1\,000}$ et $\frac{A}{10\,000}$ par dilution respectivement 10 fois, 100 fois, 1 000 fois et 10 000 fois de la solution **A**.

→ On rappelle que la **concentration de la solution A diluée 10 fois est égale à la concentration de A divisée par 10** :

$$\frac{C_A}{10} = \frac{7,0 \times 10^{-3}}{10} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Expérimentalement, à l'aide d'un pH-mètre on mesure la valeur du **pH** des différentes solutions et les résultats expérimentaux sont reportés dans le

tableau suivant :

Solution	Solution A	Solution $\frac{A}{10} = A$	Solution $\frac{A}{100} = A$	Solution $\frac{A}{1\,000} = A$	Solution $\frac{A}{10\,000} = A$
$[\text{H}_3\text{O}^+](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$7,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-7}$
pH	2,15	3,15	4,15	5,15	6,15

Expérimentalement, on note que la valeur du **pH** augmente quand la concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue.

Cela est cohérent, car lorsque la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue, le milieu devient de moins en moins acide, c'est-à-dire de plus en plus basique. Plus précisément, on remarque que la valeur du **pH** augmente d'une unité quand la solution est diluée 10 fois.

- En effet, $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}\right)$.



Propriété

Pour tous réel $a > 0$ et $b > 0$:

- $\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b)$;
- $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$;
- $\log(10) = 1$;
- $\log(1) = 0$.



Démonstration

Démontrons à l'aide des propriétés de la **fonction logarithme**, que le **pH** d'une solution augmente d'une unité lorsque cette solution est diluée 10 fois.

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o} \right) \\
 &= -(\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log C^o) \\
 &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log(1) \\
 &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] + 0 \\
 &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+]
 \end{aligned}$$

Or, la solution $\frac{A}{10}$ est obtenue par la dilution 10 fois de la solution A .

Donc,

$$\left[\frac{A}{10} \right] = \frac{[A]}{10}$$

Alors,

$$\begin{aligned}
 \frac{\text{pH}_A}{10} &= -\log \left[\frac{\text{pH}_A}{10} \right] \\
 &= -\log \left(\frac{[A]}{10} \right) \\
 &= -\log[A] + \log(10) \\
 &= -\log[A] + 1 \\
 &= \text{pH}_A + 1
 \end{aligned}$$



À retenir

Quand la concentration en ions oxonium est divisée par 10, la valeur du pH augmente d'une unité.

3 | Déterminer la concentration d'un acide ou d'une base et du pH

a. Déterminer une concentration à partir du titre massique

Nous pouvons caractériser une solution par son **titre massique** et sa **densité**.



Titre massique :

Le titre massique, noté w , est le rapport de la masse d'un soluté $m_{\text{soluté}}$ présent dans la solution sur la masse de la solution m_{solution} .

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

Avec :

- w le titre massique s'exprime en pourcentage ou sans dimension ;
- m la masse en g.



Densité :

La densité d d'une solution est égale au rapport de la masse volumique d'une solution ρ_{solution} sur la masse volumique de l'eau ρ_{eau} à la même température, que l'on considère comme égale à $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Avec :

- d la densité sans dimension ;
- ρ la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le **titre massique** et la **densité** d'une solution nous permettent de déterminer la **concentration massique** de la solution, et nous obtenons cette formule :

$$c_m = w \times d \times \rho_{\text{eau}}$$



On dispose de 1 L d'une solution aqueuse commerciale d'acide chlorhydrique (HCl), de masse m_{solution} , et de densité égale à $d = 1,05$. Le titre massique de cette solution est $w = 0,55$, soit 5,5 %. Nous savons que la masse volumique de l'eau est de $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la masse molaire de l'acide chlorhydrique est $M = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 Calculer la concentration massique de la solution commerciale

Nous calculons cette concentration avec la formule suivante :

$$c_m = w \times d \times \rho_{\text{eau}}$$

Soit,

$$\begin{aligned} c_m &= 0,55 \times 1,05 \times 1,00 \\ &= 5,77 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2 Calculer la quantité de matière de la solution en acide chlorhydrique

Nous commençons par déterminer la **masse volumique de la solution** à partir de la formule de la densité :

$$d = \frac{\rho}{\rho(\text{eau})}$$

Soit,

$$\begin{aligned} \rho &= d \times \rho(\text{eau}) \\ &= 1,05 \times 1,00 \times 10^3 \\ &= 1,05 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Maintenant, déterminons la **masse de la solution** commerciale de 1 L :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$$

Ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}m_{\text{solution}} &= \rho \times V_{\text{solution}} \\&= 1,05 \times 10^3 \times 1,00 \\&= 1,05 \times 10^3 \text{ g}\end{aligned}$$

Il nous faut d'abord déterminer la **masse du soluté** pour trouver la **quantité de matière en soluté**, soit :

$$\begin{aligned}w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} &\implies m_{\text{soluté}} = w \times m_{\text{solution}} \\&= 0,55 \times 1,05 \times 10^3 \\&= 5,77 \times 10^{-2} \text{ g}\end{aligned}$$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}n_{\text{soluté}} &= \frac{m_{\text{soluté}}}{M} \\&= \frac{5,77 \times 10^{-2}}{36,46} \\&= 1,58 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

3 Calculer la concentration en quantité de matière de la solution en acide chlorhydrique

Enfin, nous déterminons, à partir de nos données, la concentration en quantité de matière de la solution, soit :

$$\begin{aligned}C_0 &= \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \\&= \frac{1,58 \times 10^{-3}}{1,00} \\&= 1,58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

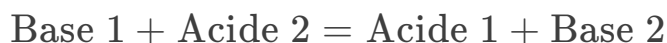
b.

Déterminer une concentration à partir d'un titrage

Le titrage ou le dosage par **suivi pH-métrique** est une méthode expérimentale qui permet de déterminer la concentration d'un soluté dans

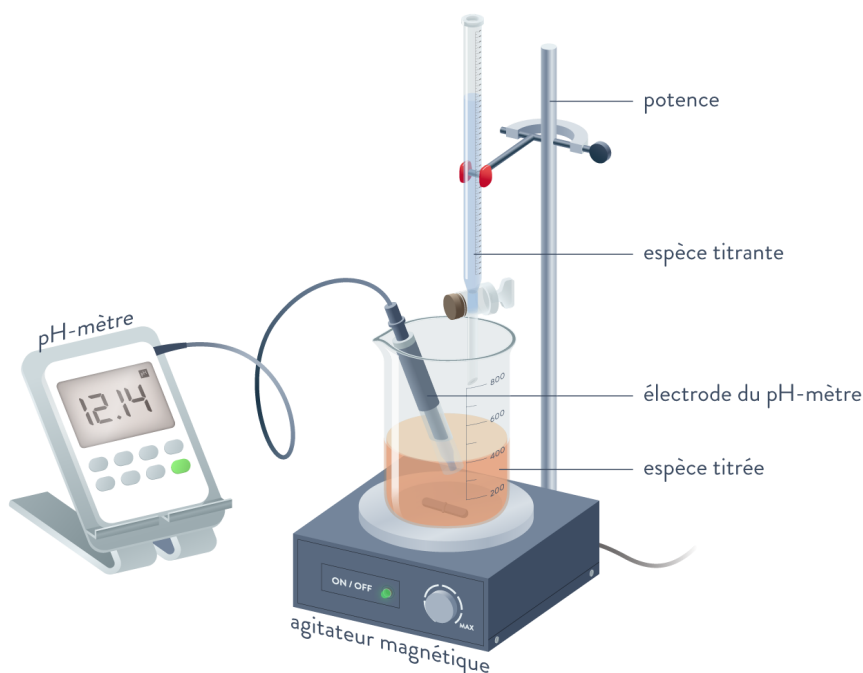
une solution. Dans le cas où la solution de concentration inconnue est un acide, on utilise une espèce titrante basique et dans le cas où la solution de concentration inconnue est une base, on utilise une espèce titrante acide.

- Le **milieu réactionnel** est le siège d'une réaction acide/base :



- 1 Dans le bécher, se trouve la **solution titrée**, celle dont on cherche à déterminer la concentration.
- 2 Dans la burette graduée se trouve la **solution titrante**, avec une concentration connue, qui est ajoutée progressivement au mélange réactionnel.

Le dispositif expérimental d'un titrage par suivi pH-métrique est le même que celui d'un titrage colorimétrique, mais sans indicateur coloré et avec un pH-mètre, selon le schéma suivant :

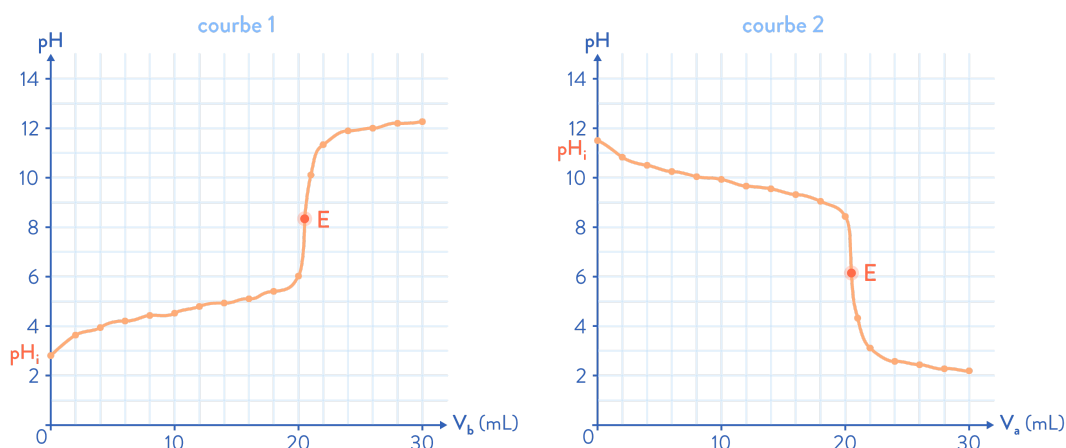


© SCHOOLMOUV

- Le suivi du dosage se fait par pH-métrie, c'est-à-dire qu'à chaque ajout de solution titrante, on mesure la valeur du **pH**.

Observons le schéma ci-dessous.

La *courbe 1* est une courbe-typique de variation du pH lors du dosage d'un acide par une base, tandis que la *courbe 2* est une courbe-typique de variation du pH lors du dosage d'une base par un acide :



© SCHOOLMOUV

→ On observe dans les deux cas une variation brusque du pH du milieu que l'on appelle **saut de pH** .

Ce saut de pH indique que l'on a atteint l'**équivalence**. Autrement dit, dans le cas du dosage d'un acide (titré) par une base (titrant), à l'équivalence, la neutralisation de l'acide est obtenue : on a ajouté autant de moles de base qu'il y avait de moles d'acide présent en solution.

La **méthode des tangentes** nous permettra alors de déterminer le pH et le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

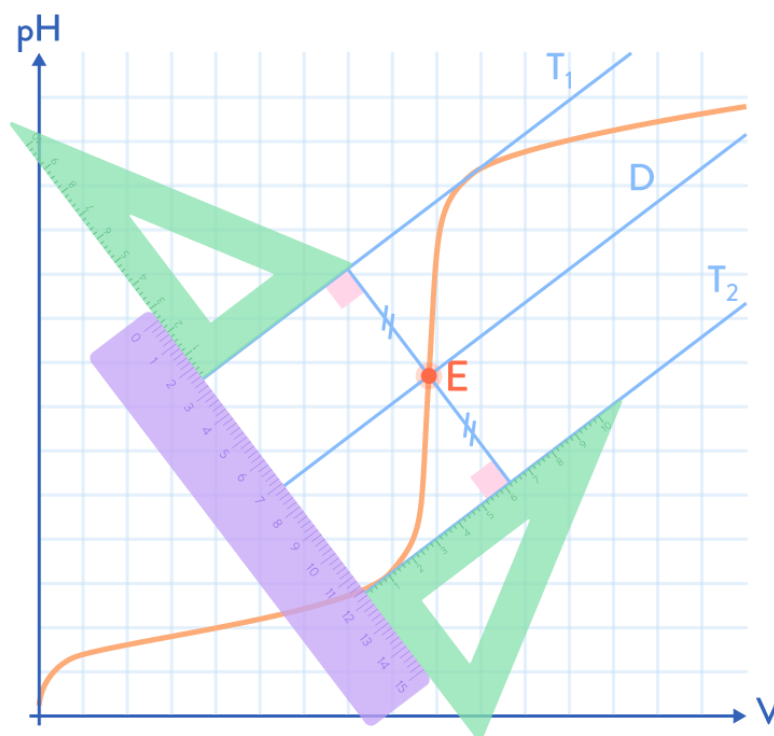


On rappelle que la **méthode des tangentes** est une méthode **graphique** pour déterminer l'équivalence à partir de la courbe de suivi du pH en fonction du volume ajouté de solution titrante.

Pour cela, on commence par tracer les deux tangentes à la courbe avant et après l'équivalence. Ces deux tangentes doivent être parallèles.

On trace ensuite une troisième droite parallèle aux deux tangentes et à équidistance de celles-ci. Cette troisième droite coupe la courbe en un

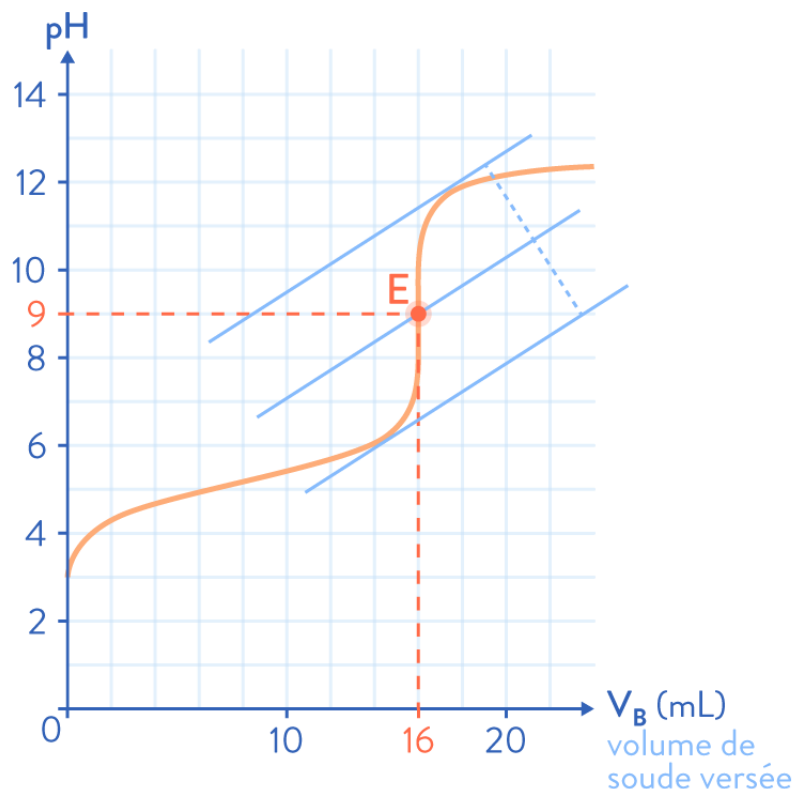
point d'abscisse correspondant au volume à l'équivalence et d'ordonnée au **pH** à l'équivalence :



© SCHOOLMOUV

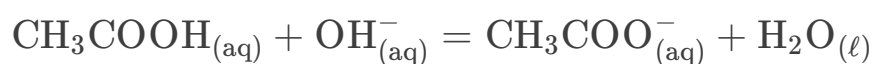
 Exemple

Le titrage de **50 mL** d'une solution d'acide acétique de concentration inconnue C_A par une solution de soude de concentration $C_B = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par suivi du **pH** donne la courbe suivante :



© SCHOOLMOUV

L'équation de la réaction peut s'écrire :



- Déterminer la concentration de la solution A .

Graphiquement, par la méthode des tangentes, on note que l'équivalence est atteinte pour un volume $V_B = 16 \text{ mL}$ et un pH de 9. Or, à l'équivalence, le nombre de moles d'acide acétique (A) présents en solution est égal au nombre de moles de soude versée (B), on peut alors écrire

$$C_A \times V_A = C_B \times V_B$$

donc :

$$\begin{aligned}
 C_A &= \frac{C_B \times V_B}{V_A} \\
 &= \frac{3,0 \times 10^{-4} \times 16 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} \\
 &= 9,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

La concentration molaire de la solution A est donc : $C_A = 9,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$