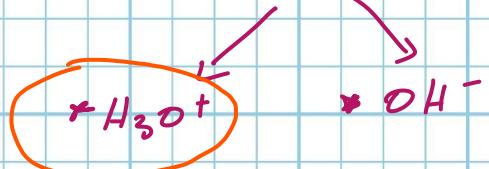


## PH de solutions aqueuses

• sol. aqueuse  $\rightarrow$  solvmt:  $\text{H}_2\text{O}$

$$\text{solvmt} = \text{solvmt}' \\ = \text{solvmt}'$$



$$\star \text{PH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\star [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{PH}}$$

Definition:

• le PH est un paramètre universel, exprimé par une valeur positive ( $0 \leq \text{PH} \leq 14$ ) • Il permet de caractériser l'acidité ou la basicité d'une solut. Il est défini par :

$$\star [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{PH}}$$

$$\star \text{PH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Exemples:

$$\star [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \Rightarrow \text{PH} = 2$$

$$\star [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{PH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = 1,7$$

$$\star \text{PH} = 2,3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2+3} = 5 \cdot 10^{-3}$$

\* Relation entre la sol°. acido-basique et son PH :

$$*\forall \text{ la sol° aqueuse} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{PH}}$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{PH}}} = \frac{10^{-\text{PK}_e}}{10^{-\text{PH}}} = 10^{\text{PH}-\text{PK}_e}$$

\* sol° neutre :

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-\text{PH}} = 10^{\text{PH}-\text{PK}_e}$$

$$\Rightarrow -\text{PH} = \text{PH} - \text{PK}_e \quad \downarrow \log$$

$$\Rightarrow -2\text{PH} = -\text{PK}_e$$

$$\Rightarrow 2\text{PH} = \text{PK}_e$$

$$\Rightarrow \text{PH} = \frac{\text{PK}_e}{2}$$

$$\text{sol° neutre} \Leftrightarrow \text{PH} = \frac{\text{PK}_e}{2}$$

\* sol°. acide :

$$*\quad [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-\text{PH}} > 10^{\text{PH}-\text{PK}_e}$$

$$\Rightarrow -\text{PH} > \text{PH} - \text{PK}_e$$

$$\Rightarrow -2\text{PH} > -\text{PK}_e$$

$$\Rightarrow -\text{PH} > \frac{-\text{PK}_e}{2}$$

$$\Rightarrow \text{PH} < \frac{\text{PK}_e}{2}$$

$$\text{sol°. acide} \Leftrightarrow \text{PH} < \frac{\text{PK}_e}{2}$$

•  $\bar{z} 25^{\circ}\text{C}$ ,  $pK_e \approx 14$ ,  $\text{pH} < 7 = pK_e/2$

•  $\bar{z} 40^{\circ}\text{C}$ ,  $pK_e = 13$ ,  $\text{pH} < pK_e/2 = 6,5$

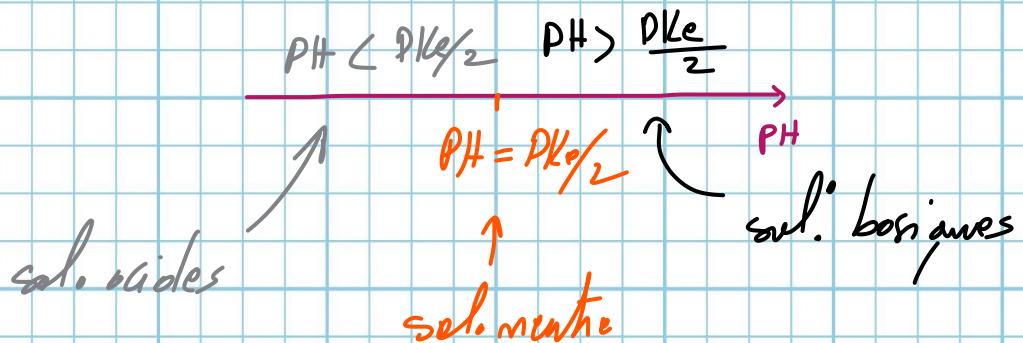
• Sol. basisque :

$$\begin{aligned} * [\text{H}_3\text{O}^+] &< [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-\text{pH}} < 10^{pH - pK_e} \\ &\Rightarrow -\text{pH} < \text{pH} - pK_e \\ &\Rightarrow -2\text{pH} < -pK_e \\ &\Rightarrow 2\text{pH} > pK_e \\ &\Rightarrow \text{pH} > pK_e/2 \end{aligned}$$

Sol. basisque  $\Leftrightarrow \text{pH} > pK_e/2$

•  $\bar{z} 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} > 7 = pK_e/2 = 14/2$

•  $\bar{z} 40^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} > 6,5 = pK_e/2 = 13/2$



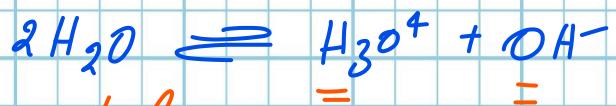
\* PH d'une sol. aqueuse d'un monoacide fort :

soit AH un acide fort.

\* l'eq. de l'ionisation de l'acide dans l'eau :



\* l'eq. de l'ionisation propre de l'eau :



\* tableau descriptif :



Et Aq ex concentration

$$t = t_f \quad y_f \quad c - y_f \quad ex \quad 0 \quad 10^{-\frac{pK_a}{2}}$$

$$t = t_f \quad y_f \quad c - y_f \quad ex \quad y_f \quad 10^{-\frac{pH}{2}}$$

\*  $[H_3O^+] = ???$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_A + [H_3O^+]_{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow 10^{-\text{pH}} = [A^-] + [OH^-]_{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow 10^{-\text{pH}} = y_f + 10^{\text{pH} - pK_a} \quad (\text{à l'état final})$$

\* Approximation

1) on néglige les ions  $H_3O^+$  provenant de l'ionisation propre de l'eau.

2) Sol. aqueuse pas trop diluée ( $c > 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ )

$$\Rightarrow 10^{-\text{pH}} \ggg 10^{\text{pH} - pK_a}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-PH} = Y_f$$

$\bullet Y_f = ???$

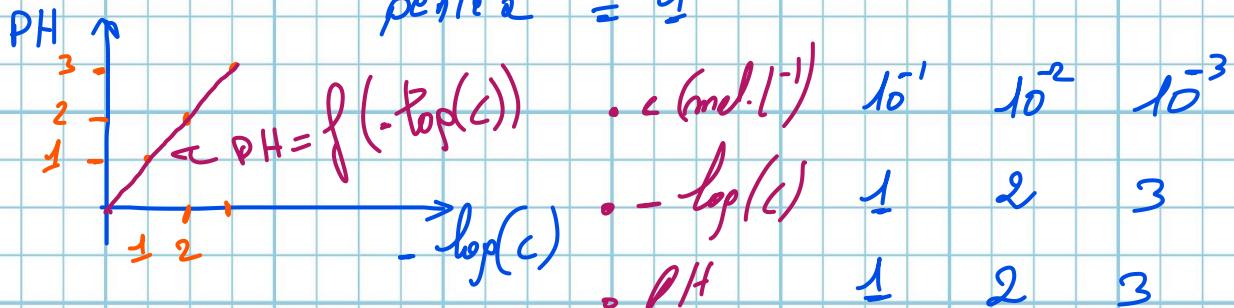
acid fraction  $\Rightarrow Y_f - \frac{x_f}{x_m} = \frac{Y_f}{C} = 1$

$$\Rightarrow Y_f = C$$

$$\Rightarrow Dmc \quad * \quad [H_3O^+] = 10^{-PH} = C$$

$$* \quad PH = -\log([H_3O^+]) = -\log(C)$$

$\leftarrow PH = -\log(C) \because PH = f(-\log(C))$  ob der lineare Bereich  
penta = 1



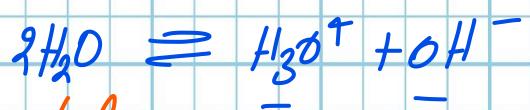
\* PH d'une sol. aqueuse d'une acide basique forte :

soit B une base forte.

\* h'eq de l'ionisation de B dans l'eau :



\* h'eq de l'ionisation propre de l'eau :



\* tableau descriptif :

Eq	B	+ H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	BH <sup>+</sup>	+ OH <sup>-</sup>	
EE	AV					Concentration
$E_{20}$	0	c	ex	0	$10^{-pK_a/2}$	
$E = E_f$	$y_f$	$c - y_f$	ex	$y_f$	$10^{pH - pK_a}$	
						$10^{pH}$

\* [OH<sup>-</sup>] = ???

$$\star [OH^-] = [OH^-]_b + [OH^-]_{eau}$$

$$= [BH^+] + [H_3O^+]_{eau}$$

$$\star 10^{pH - pK_a} = y_f + 10^{pH} \text{ (à l'état final)}$$

\* Approximation :

1) on néglige les ions OH<sup>-</sup> provenant de l'ionisation propre de l'eau.

2) sol. aqueuse parfaitement diluée ( $c > 10^{-6} \text{ mol/l}$ )

$$\Rightarrow 10^{pH - pK_a} \ggg 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow 10^{PH - PK_e} = \gamma_f$$

\*  $\gamma_f = ???$

\* By base rule  $\Rightarrow \sum f_i \frac{x_i^f}{x_m} = \frac{\gamma_f}{C} = 1$

$$\Rightarrow \gamma_f = C$$

$$\Rightarrow \text{Dose} \cdot [OH^-] = 10^{PH - PK_e} = C$$

$$- PH = PK_e + \log(C)$$

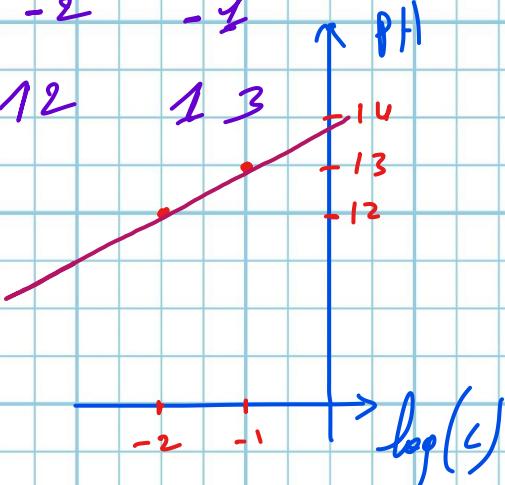
\*  $PH = PK_e + \log(C)$ :  $PH = f(\log(C))$  ist eine absteigende Kurve.

- $C$  (mol. L<sup>-1</sup>)  $10^{-14}$   $10^{-2}$   $10^{-1}$

- $\log(C)$  -14 -2 -1

- $PH$  0 12 13

( $\rightarrow PK_e = 14$ )



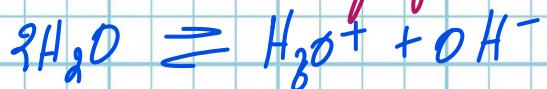
\*  $\text{pH}$  d'une sol. aqueuse = un monocapteur:

soit  $\text{AH}$  monocapteur:

\* l'eq de l'ionisation de l'acide dans l'eau:



\* l'eq de l'ionisation propre de l'eau:



\* tableau descriptif:

$\Sigma q$	$\text{AH}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$	
et	$\text{A}^-$					concentration
$t=0$	$0$	$C$	$\text{ex}$	$0$	$0$	$10^{-\text{PK}_{\text{H}_2\text{O}}}$
$t=t_f$	$y_f$	$C-y_f$	$\text{ex}$	$y_f$	$y_f$	$10^{-\text{PH}}$

\*  $[\text{H}_3\text{O}^+] = ???$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{A}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$$

$$= [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{eau}}$$

$$\bullet 10^{-\text{PH}} = y_f + 10^{\text{PH}-\text{PK}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{à l'état quimot})$$

\* Approximation:

- on néglige les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'ionisation de l'eau.

$$\Rightarrow 10^{-\text{PH}} \gg 10^{\text{PH}-\text{PK}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Rightarrow \gamma_f = 10^{-\text{pH}}$$

\*  $K_a = ???$

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[A^H]_{\text{eq}}} = \frac{\gamma_f \cdot 10^{-\text{pH}}}{c - \gamma_f}$$

$$= \frac{10^{-2\text{pH}}}{c(1 - \gamma_f)}$$

\* Approximation:

$$\text{oxide soluble} \Rightarrow \text{oxide slightly ionized} \Rightarrow \gamma_f < 5 \cdot 10^{-2}$$

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

$$\Rightarrow K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{c} \quad \downarrow -\log()$$

$$\Rightarrow -\log(K_a) = -\log\left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{c}\right)$$

$$= -\log(10^{-2\text{pH}}) + \log(c)$$

$$\Rightarrow \text{p}K_a = 2\text{pH} + \log(c)$$

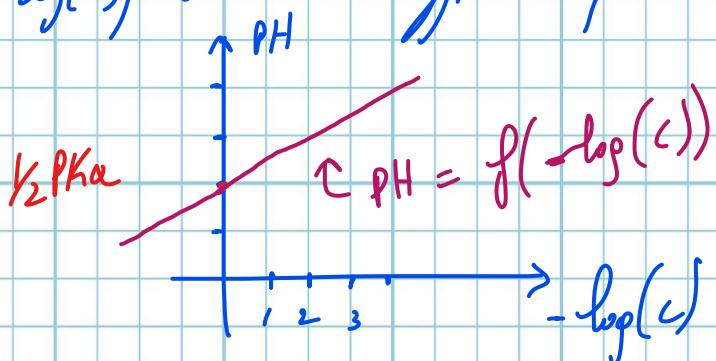
$$\Rightarrow 2\text{pH} = \text{p}K_a - \log(c)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(-\log(c)) + \frac{1}{2}\text{p}K_a$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(-\log(c)) + \frac{1}{2}\text{p}K_a$$

$$\star \text{PH} = Y_2(-\log(c)) + 1/2 \text{PK}_a$$

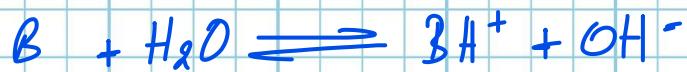
$\Rightarrow \text{PH} = f(-\log(c))$  soit une droite offrant de pencher  $a = Y_2$



\* PH d'une sol. aqueuse d'une monobase faible :

soit B une base faible dissociée en  $\text{BH}^+/\text{B}^-$

\* l'éq de l'ionisation de B dans l'eau :

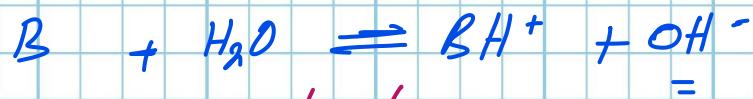


\* l'éq de l'ionisation propre de l'eau :



\* tableau descriptif :

Eg



et

Av

concentration

$$E=0 \quad 0$$

$$c \quad \text{ex}$$

$$0 \quad 10^{-\text{PK}_a/2}$$

$$E=E_f \quad X_f$$

$$-Y_f \quad \text{ex}$$

$$Y_f \quad 10^{\text{PH}-\text{PK}_a}$$

\*  $[OH^-] = ???$

$$\begin{aligned} * [OH^-] &= [OH^-]_{\text{eq}} + [OH^-]_{\text{ex}} \\ &= [BH^+] + [H_3O^+]_{\text{ex}} \\ * 10^{pH - PK_e} &= Y_f + 10^{-pH} \end{aligned}$$

\* Approximation :

on ne pulpe les ions  $OH^-$  peuvent délier ionisation propre de l'eau.

$$\Rightarrow 10^{pH - PK_e} \ggg 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow 10^{pH - PK_e} = Y_f$$

\*  $K_b = ???$

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[BH^+]_{\text{eq}} \cdot [OH^-]_{\text{eq}}}{[B]_{\text{eq}}} = \frac{Y_f \cdot 10^{pH - PK_e}}{c - Y_f} \\ &= \frac{10^{2(pH - PK_e)}}{c(1 - Y_f)} \end{aligned}$$

\* Approximation :

$B$  très faible  $\Rightarrow$   $b$  très faiblement ionisé  $\Rightarrow Y_f \ll 5 \cdot 10^{-2}$

$$\Rightarrow 1 - Y_f \approx 1$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{10^{2(pH - PK_e)}}{c}$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{10^{-2(\rho H - \rho K_e)}}{c}$$

$$\Rightarrow -\log(K_b) = -\log\left(\frac{10^{-2(\rho H - \rho K_e)}}{c}\right)$$

$$\Rightarrow \rho K_b = -\log(10^{-2(\rho H - \rho K_e)}) + \log(c)$$

$$= -2(\rho H - \rho K_e) + \log(c)$$

$$= -2\rho H + 2\rho K_e + \log(c)$$

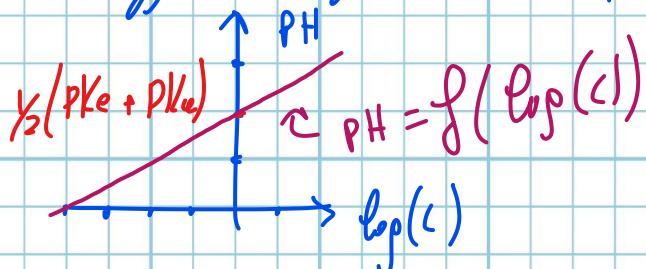
$$\Rightarrow 2\rho H = 2\rho K_e - \rho K_b + \log(c)$$

$$\Rightarrow \rho H = \frac{1}{2} \left( \rho K_e + \underbrace{\rho K_e - \rho K_b}_{\rho K_a} + \log(c) \right)$$

$$\Rightarrow \rho H = \frac{1}{2} (\rho K_e + \rho K_a + \log(c))$$

$$= \frac{1}{2} \log(c) + \frac{1}{2} (\rho K_e + \rho K_a)$$

$\star \rho H = f(\log(c))$ : c ist unabhängig von den anderen  $\Rightarrow \frac{1}{2}$



► Comparaison des acides à concentrations égales :

$$\left. \begin{array}{l} \text{• } S_1(A_1H) \\ \text{• } S_2(A_2H) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{• } C_1 = C \\ \text{• } P_{H_1} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{• } S_2(A_2H) \\ \text{• } C_2 = C_1 = C \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{• } P_{H_2} < P_{H_1} \end{array}$$

► 1ère méthode :  $[H_3O^+](S_1) ??? [H_3O^+](S_2)$

$$\text{• } P_{H_2} < P_{H_1}$$

$$\Rightarrow -P_{H_2} > -P_{H_1}$$

$$\Rightarrow 10^{-P_{H_2}} > 10^{-P_{H_1}}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+](S_2) > [H_3O^+](S_1)$$

$\Rightarrow$  l'acide  $A_2H$  est plus fort que l'acide  $A_1H$ .

► 2ème méthode :  $\Sigma f(S_1) ??? \Sigma f(S_2)$

$$\text{pour un acide, } \Sigma f = \frac{Yf}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-PH}}{C}$$

$$\text{• } P_{H_2} < P_{H_1}$$

$$\Rightarrow -P_{H_2} > -P_{H_1}$$

$$\Rightarrow 10^{-P_{H_2}} > 10^{-P_{H_1}}$$

$$\Rightarrow \Sigma f(S_2) = \frac{10^{-P_{H_2}}}{C} > \Sigma f(S_1) = \frac{10^{-P_{H_1}}}{C}$$

$\Rightarrow \Sigma f(S_2) > \Sigma f(S_1) \Rightarrow$  l'acide  $A_2H$  est plus fort que l'acide  $A_1H$ .

► à concentrations égales, l'acide le plus fort a le PH le plus faible

\* Comparaison de deux oxydes à pH égaux :

$$\left. \begin{array}{l} A \text{ et } A_1\text{H} \\ \text{et } C_1 \end{array} \right\} \rightarrow \text{pH}_1 = \text{pH}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_2 \text{ et } A_2\text{H} \\ \text{et } C_2 > C_1 \end{array} \right\} \rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 = \text{pH}.$$

\*  $\Sigma f(s_1) \quad ??? \quad \Sigma f(s_2)$

$$\left. \begin{array}{l} C_2 > C_1 \end{array} \right\} \text{inverse}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_2} < \frac{1}{C_1} \quad \left( \begin{array}{l} \text{et } 10^{-\text{pH}} \\ \text{et } \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_2} < \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C_1} \end{array} \right)$$

$$\Rightarrow \Sigma f(s_2) < \Sigma f(s_1)$$

$\Rightarrow$  l'oxyde  $A_1\text{H}$  est plus fort que l'oxyde  $A_2\text{H}$

⚠ à pH égaux, l'oxyde le plus fort est celui qui a la concentration la plus faible.

\* Comparaison de deux bases à concentrations égales :

$$\begin{array}{l} * S_1(B_1) \\ \left. \begin{array}{l} \Rightarrow C_1 = c \\ \Rightarrow PH_1 \end{array} \right\} \Rightarrow S_2(B_2) \left. \begin{array}{l} \Rightarrow C_2 = C_1 = c \\ \Rightarrow PH_2 < PH_1 \end{array} \right\} \end{array}$$

1<sup>ere</sup> méthode :  $[OH^-]_{(s_1)} ??? [OH^-]_{(s_2)}$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow PH_2 < PH_1 \\ &\Leftrightarrow PH_2 - PK_e < PH_1 - PK_e \quad \leftarrow -PK_e \\ &\Rightarrow 10^{PH_2 - PK_e} < 10^{PH_1 - PK_e} \end{aligned}$$

$$[OH^-]_{(s_2)} < [OH^-]_{(s_1)}$$

$\Rightarrow B_1$  est plus forte que la base  $B_2$ .

2<sup>eme</sup> méthode :  $Z_f(s_1) ??? Z_f(s_2)$

$$\text{pour une base, } Z_f = \frac{Y_f}{c} = \frac{[OH^-]}{c} = \frac{10^{PH - PK_e}}{c}$$

$$[OH^-]_{(s_2)} < [OH^-]_{(s_1)}$$

$$Z_f(s_2) = \frac{[OH^-]_{(s_2)}}{c} < \frac{[OH^-]_{(s_1)}}{c} = Z_f(s_1)$$

$\Rightarrow Z_f(s_2) < Z_f(s_1) \Rightarrow$  la base  $(B_1)$  est plus forte que la base  $(B_2)$

⚠ à concentrations égales, la base la plus forte est celle qui a le PH le plus élevé.

Exemple :

$$\begin{cases} \star S_1(B_1) \\ \star S_2(B_2) \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \star C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ \star pH_1 = 8 \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \star C_2 = C_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ \star pH_2 = 9 \end{array} \right.$$

$\Rightarrow$  Composées  $B_1$  et  $B_2$  ???

$$\star C_1 = C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\star pH_1 < pH_2$$

$\Rightarrow$  la base  $(B_2)$  est plus forte que  $(B_1)$

• Comparaison de deux bases à pH égaux :

$$\begin{cases} \star S_1(B_1) \\ \star S_2(B_2) \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \star C_1 \\ \star pH_1 = pH_2 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \star C_2 > C_1 \\ \star pH_2 = pH_1 = pH \end{array} \right.$$

$\star Z_f(s_i)$  ???  $Z_f(s_j)$

$$\star \text{pour une base, } Z_f = \frac{Y_f}{C} = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}{C}$$

$$\star C_2 > C_1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_2} < \frac{1}{C_1} \quad \begin{array}{l} \text{) inverse} \\ \text{) } \times 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \end{array}$$

$$\Rightarrow \frac{10^{\text{PH}-\text{PH}_e}}{c_2} < \frac{10^{\text{PH}-\text{PH}_e}}{c_1}$$

$$\Rightarrow Z_f(s_2) < Z_f(s_1)$$

$\Rightarrow$  la base ( $B_1$ ) est plus forte que la base ( $B_2$ )

$\Delta$  à pH égale, la base le plus forte est la base qui a la concentration la plus faible

Exemple :

$$\begin{aligned} & \bullet s_1(B_1) \\ & \quad \left. \begin{aligned} c_1 &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ \text{PH}_1 &= 9 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \bullet s_2(B_2) \\ & \quad \left. \begin{aligned} c_2 &= 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ \text{PH}_2 &= \text{PH}_1 = 9 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

\* Composent  $B_1$  et  $B_2$  ?

$\begin{aligned} & \bullet \text{PH}_1 = \text{PH}_2 = 9 \\ & \bullet c_1 < c_2 \end{aligned} \quad \Rightarrow$   $B_1$  est plus forte que la base  $B_2$ .

## Dilution de solutions aquueuses:

$$\left. \begin{array}{l} S_1) AH \xrightarrow{\text{dilution}} S_1' \\ C \quad \xrightarrow{\text{on dilue } n \text{ fois}} C' = \frac{C}{n} \\ PH \quad \xrightarrow{\text{(+) ou}} \quad PH' = ? ?? \end{array} \right\} AH$$

• acide fort:  $PH = -\log(c)$

$$\begin{aligned} \bullet \text{acide fort: } & PH' = -\log(C') = -\log\left(\frac{C}{n}\right) = -\log(C) + \log(n) \\ & \Rightarrow PH' = PH + \log(n) \end{aligned}$$

• Dilution 10 fois:  $PH' = PH + \log(10) = PH + 1$

• Acide faible:  $PH = \frac{1}{2}(PK_a - \log(C))$

$$\begin{aligned} \bullet \text{Acide faible: } & PH' = \frac{1}{2}(PK_a - \log(C')) \\ & = \frac{1}{2}(PK_a - \log\left(\frac{C}{n}\right)) \\ & = \frac{1}{2}(PK_a - \log(C) + \log(n)) \\ & = \underline{\frac{1}{2}(PK_a - \log(C)) + \frac{1}{2}\log(n)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow PH' = PH + \frac{1}{2}\log(n)$$

• Dilution 10 fois:  $PH' = PH + \frac{1}{2}\log(10)$   
 $= PH + 0,5$