

Chapitre III : pH des solutions aqueuses et non aqueuses

II.1. Définition du pH d'une solution aqueuse

Le pH, qui est l'abréviation de potentiel hydrogène, est un paramètre servant à définir si un milieu est acide ou basique. Ce terme a été utilisé pour la première fois en 1909 par le chimiste danois Søren Peder Lauritz Sørensen, alors qu'il travaillait sur les ions hydrogènes. L'acidité des solutions est mesurée par la concentration en ions H_3O^+ . Généralement, ces concentrations sont faibles : de $1,0 \cdot 10^{-1}$ à $1,0 \cdot 10^{-14}$ mol/L. Comme ce domaine de concentrations est très étendu, on préfère passer à une échelle moins étendue et plus facile à manipuler. Pour cela, on introduit l'opérateur mathématique $p = -\log$ et on définit alors le pH par :

$$\underline{\underline{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ qui équivaut à } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

Comme, le produit ionique de l'eau $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$ et les propriétés de la fonction logarithme décimal permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \log [\text{OH}^-]_{\text{eq}} &= \log 10^{-14} \\ -\text{pH} + \log [\text{OH}^-]_{\text{eq}} &= -14 \end{aligned}$$

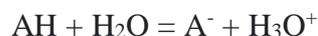
Soit à 25 °C :

$$\underline{\underline{\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]} \text{ qui équivaut à } [\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH} - 14)}}$$

II.2. Acide, base et couple acide-base

Selon Brønsted-Lowry,

- Un **acide** est une espèce chimique capable de donner au moins un proton.
- Une **base** est une espèce chimique capable de capter au moins un proton.
- Un couple acid/basique (AH/A^-) est constitué de deux espèces AH et A^- dites conjuguées qui se transforment l'un en l'autre par échange d'un proton.



- Une réaction acido-basique est un **échange de proton** entre l'acide d'un couple A_1/B_1 et la base d'un autre couple A_2/B_2 . Son équation chimique est donc de la forme : $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightarrow \text{A}_2 + \text{B}_1$.

II.3. Calcul du pH :

Deux méthodes différentes :

a. Méthode déductive :

- Écrire n relations mathématiques liant les concentrations des n espèces présentes en solution en utilisant :
 - La loi d'action de masse appliquée à tous les équilibres.

- L'électroneutralité de la solution : une solution électrolytique est électriquement neutre par conséquent la somme des concentrations des anions est égale à la somme des concentrations des cations, sans oublier de multiplier la concentration de chaque ion par la charge qu'il porte. :

$$\sum q_c C_a = \sum q_a C_c$$

q_c : Charge du cation

C_a : Concentration en anion

q_a : Charge de l'anion

C_c : Concentration en cation

- **La conservation de la matière** : Au cours d'une réaction chimique il y a conservation du nombre et de la nature des atomes et de la masse : La masse totale des produits apparus est égale à la masse totale des réactifs qui ont disparus.
 - Résoudre le système de n équations à n inconnues en faisant éventuellement des approximations.
 - Vérifier la validité des approximations faites.
- b. **Méthode de la réaction prépondérante** : ne tenir compte que des réactions qui ont une influence non négligeable sur le pH du milieu en appliquant ces trois critères :
 - la réaction de constante d'équilibre K_1 est prépondérante devant celle de constante d'équilibre K_2 si $K_1/K_2 \geq 10^3$ ou 10^4 .
 - Pour une réaction, si $K \geq 10^3$ ou 10^4 : la réaction est totale dans le sens direct.
 - Pour une réaction, si $K \leq 10^3$ ou 10^4 : la réaction est totale dans le sens indirect.

II.3.1. pH d'une solution d'acide fort :

Soit une solution d'un monoacide fort AH de concentration $1,0 \cdot 10^{-6} \leq C \leq 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

La solution est le siège de deux réactions :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (2), la réaction (1) est prépondérante.

La réaction (1) est quantitative, d'où : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$

$$\text{pH} = -\log C$$

Cette relation, indépendante de la nature de l'acide fort, est valable si $\text{pH} \leq 6,5$.

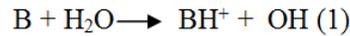
- Cas où l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable :

Si $\text{pH} \geq 6,5$ soit ici si $C < 10^{-6}$ mol/L, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

II.3.2. pH d'une solution de base forte :

Ces bases sont très dissociées dans l'eau ; l'équilibre chimique est très déplacé dans le sens de la dissolution. Le caractère basique de la solution est lié au pH de celle-ci. Plus la concentration des ions HO^- est élevée et plus le pH est grand.

La solution est le siège de deux réactions :



La réaction de la base est quantitative et le seul couple qui intervient est H_2O/OH^- de $pK = 15,75$.

On peut négliger l'apport de OH^- par l'autoprotolyse de l'eau. Le calcul se limite alors à compter les ions OH^- fournis par la réaction de dissociation basique, qui sont en même nombre que les molécules de base « au départ », puisque cette réaction est complète:

Si la concentration totale de $[OH^-]$ est C_b , alors

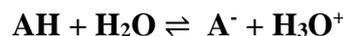
$$pOH = -\log C_b$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$\boxed{pH = 14 + \log C_b}$$

II.3.3. pH d'une solution d'acide faible :

Soit l'équilibre acido-basique suivant :



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites.

1^{ère} approximation : Les ions hydronium produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si on peut mesurer la valeur du pH de la solution d'acide et que $pH \leq 6,5$.

2^{ème} approximation : L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[A^-]$ devant $[AH]$. On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[AH] / [A^-] \geq 10$. Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient :

$$K_a / [H_3O^+] \leq 10^{-1}; \text{ Ce qui correspond à } \log K_a / \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Il vient alors : } \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Donc } -\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$$

$$\text{La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si } pH \leq pK_a - 1$$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[A^-]$ devant $[AH]$ (car acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient :

$$C_a = [AH], \text{ avec } C_a \text{ concentration initiale en acide}$$

$$\text{En négligeant } [OH^-] \text{ devant } [H_3O^+], \text{ l'équation d'électroneutralité devient : } [H_3O^+] = [A^-]$$

En remplaçant dans la loi d'action de masse :

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$$

$$\text{On a } K_a = [H_3O^+]^2 / [AH] \quad \text{D'où } [H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$$

On obtient alors :

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a}$$

$$\boxed{\text{Si } pH \leq 6,5 \text{ et } pH \leq (pK_a - 1)}$$

❖ Si la première approximation n'est plus vérifiée

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau. Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$C_a = [\text{AH}] \text{ avec } C_a, \text{ concentration initiale en acide}$$

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

$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$$

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

$$\text{Nous avons ainsi : } K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a$$

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) / C_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e) / C_a$$

On obtient donc l'équation suivante : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_a K_a + K_e$

❖ Si la deuxième approximation n'est plus vérifiée

La concentration en ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-] \text{ avec } C_a : \text{ concentration initiale en acide}$$

$$\text{L'électroneutralité: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$$

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

En remplaçant $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a , il vient

$$C_a - [\text{A}^-] = [\text{AH}] \text{ donc } [\text{AH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

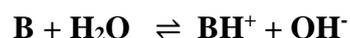
$$\text{Nous avons ainsi } K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]) / (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

On obtient ainsi une équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

II.3.4. pH d'une solution de base faible :

Soit la réaction acido-basique suivante :



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :

1^{ère} approximation : La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $\text{pH} \geq 7$.

2^{ème} approximation : La base est suffisamment faible. Alors, La concentration $[\text{BH}^+]$ est négligeable devant celle de $[\text{B}]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[\text{B}] / [\text{BH}^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse : $K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $\text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$

Si les deux approximations sont vérifiées alors :

- l'équation d'électroneutralité (1) $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$ devient : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
- L'équation de conservation de la matière (2) $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ devient $C_b = [\text{B}]$
- La loi d'action de masse (3) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$ devient $K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = C_b [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e$$

$$\text{Et } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ il vient } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a K_e / C_b)}$$

$$\text{pH} = -\log (K_a K_e / C_b)^{1/2} = -1/2 \log (K_a K_e / C_b) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a + 14 + \log C_b) \text{ avec } K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc :

$$\text{pH} = 1/2 (14 + \text{p}K_a + \log C_b)$$

Si $\text{pH} \geq 7$ et $\text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$

❖ Si la première approximation n'est plus vérifiée

La concentration des ions hydronium H_3O^+ ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde OH^- . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée.

Repartons des équations:

$$\text{Equation d'électroneutralité (1) : } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$$

$$\text{L'équation de conservation de la matière (2) devient : } C_b = [\text{B}]$$

$$\text{La loi d'action de masse (3) : } K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$$

$$\text{L'autoprotolyse de l'eau (4) : } K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

Nous obtenons alors :

$$K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+] \text{ avec } [\text{B}] = C_b, \text{ il vient :}$$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+] \text{ avec } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ on obtient}$$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ avec } [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ Alors}$$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [(K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+]]$$

Nous avons donc l'expression suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e / (C_b + K_a)$$

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

❖ Si la deuxième approximation n'est plus vérifiée

Même si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium H_3O^+ devant les ions hydroxyde OH^- , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$\text{D'après (2) : } C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

$$\text{D'après (1) : } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{D'après (3) : } K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$$

$$\text{D'après (4) : } K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Nous obtenons ainsi :

$$\text{D'après (3) : } K_a = (C_b - [\text{BH}^+]) \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+] \text{ avec (1) : } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-], \text{ il vient}$$

$$K_a = (C_b - [\text{OH}^-]) \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] \text{ avec (4) : } [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = (C_b - K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_3\text{O}^+] / K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Nous avons ainsi une équation du second degré :

$$C_b [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et ensuite celle du pH puisque $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

II.4. Les solutions tampon

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution. Les tampons sont utiles dans tous les types de réactions où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée. La limitation des variations de pH s'appelle « l'effet tampon ». Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pKa voisin du pH recherché.

Exemple : calculer le pH d'une solution tampon contenant 0.4 M d'acide formique HCO_2H et 0.1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3.75$.

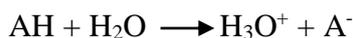
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{HCO}_2\text{Na}] / [\text{HCO}_2\text{H}] = 3.14$$

II.5. Les substances amphotères:

Une substance est qualifiée comme amphotère lorsqu'elle présente la particularité de posséder à la fois une fonction acide et une fonction basique.

II.6. Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant :

Les acides forts et les bases fortes étant totalement dissociés, cela correspond à une réaction d'hydrolyse totale. Les ions H_3O^+ et HO^- vont constituer, respectivement, les acide et base les plus forts dans l'eau.



L'eau ne permet pas de comparer la force de deux acides forts ou de deux bases fortes, on dit qu'il y a nivellement par le solvant. Dans un autre solvant, un acide peut être faible alors qu'il est fort dans l'eau. On peut donc définir son pKa.



II.7. pH dans un solvant non-aqueux :

Rappel :

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier. Les solvants permettent de mettre en œuvre une réaction entre deux réactifs, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits.

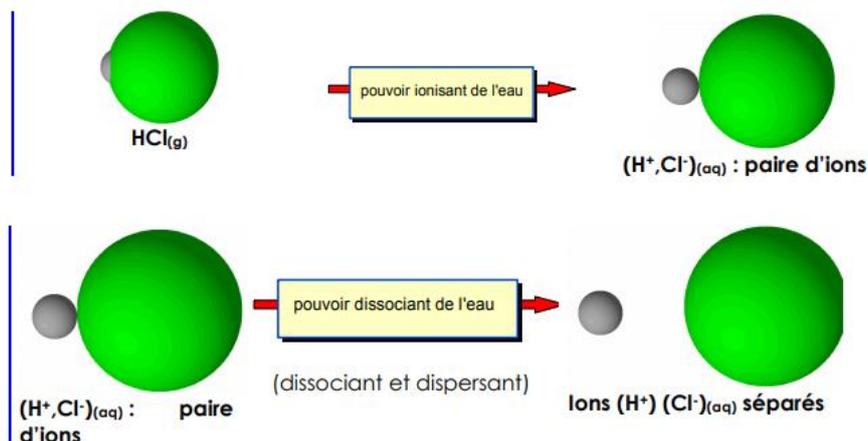
Les solvants sont généralement classés en trois catégories :

	Catégorie	Moment dipolaire μ en Debye	Constante diélectrique ϵ_r à 25°C
Eau H ₂ O	Polaire et Protique	1.85	78.5
Méthanol CH ₃ OH		1.70	32.6
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH		1.69	24.3
Acétonitrile CH ₃ CN	polaire et Aprotique	3.92	36.2
Diméthylformamide (DMF) HCON(CH ₃) ₂		3.82	36.7
Diméthylsulfoxyde (DMSO) CH ₃ SOCH ₃		3.96	49
Acétone (propanone) CH ₃ COCH ₃		2.88	20.7
Cyclohexane C ₆ H ₁₂	Apolaire et Aprotique		
Pentane C ₅ H ₁₂			
Ether de pétrole (mélange d'alcane)			

Un solvant **protique** est un solvant dont les molécules sont potentiellement capables de céder un proton H⁺. Ils sont donc donneur de protons, ce sera le cas de l'eau et des alcools. Un solvant dont les molécules ne peuvent pas céder de proton sont dits **aprotiques**.

Un solvant est caractérisé par son moment dipolaire μ et par sa constante diélectrique, ou permittivité relative, ϵ_r qui indique la capacité d'un solvant à séparer les charges. Les solvants aprotiques sont alors répartis en deux catégories, les solvants aprotiques apolaires (ϵ et μ sont faibles) et aprotiques polaires (ϵ et μ sont élevés).

Dans le cas de l'eau, la constante diélectrique est élevée, et vaut $\epsilon_r = 78,5$: l'eau est qualifiée de solvant dissociant et dispersant, car les paires d'ions sont dissociées (les ions sont séparés). De la même façon, le moment dipolaire important de l'eau favorise la dispersion des charges dans des molécules polarisables, ou déjà polarisées : l'eau est qualifiée de solvant ionisant.



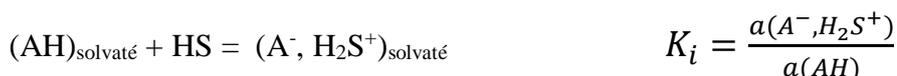
On considère ici des solvants amphiprotique HS (à la fois **protogène** et **protophile**, il peut capter ou céder un proton) comme les alcools et l'acide acétique. L'équilibre d'autoprotolyse du solvant est :



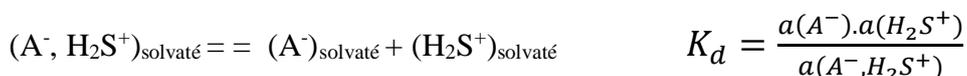
Le solvant intervient donc dans le bilan de mise en solution d'un acide ou d'une base.

La mise en solution d'un acide AH dans un solvant HS fait intervenir deux équilibres :

Équilibre d'ionisation (protolyse):



Équilibre de dissociation:



Définition: le pH est défini par la relation

$$pH = -\log(a(\text{H}_2\text{S}^+))$$

C'est donc une mesure de la quantité de protons solvatés. Il ne tient pas compte des protons présents dans les paires d'ions $(\text{A}^-, \text{H}_2\text{S}^+)$.

L'étendue du pH accessible est l'intervalle $[0, pK_s]$ où K_s est la constante d'autoprotolyse du solvant :

$$K_s = a(\text{S}^-) \cdot a(\text{H}_2\text{S}^+)$$

Remarque: en pratique, il est impossible de couvrir toute cette intervalle dans les solvants peu dissociant. En effet, la quantité de protons solvatés est toujours relativement faible, même si l'acide est totalement ionisé. Par exemple, bien que le pK_a de l'acide acétique soit de 15, le domaine de pH accessible en pratique est limité entre 2 et 12.

Définition : La constante d'acidité est définie par la relation :

$$K_a = \frac{a(A^-) \cdot a(H_2S^+)}{a(AH) + a(A^-, H_2S^+)}$$

Soit

$$pK_a = pK_d + \log \left(1 + \frac{1}{K_i} \right)$$

- K_a est une constante thermodynamique reliant deux équilibres distincts.
- pK_a est une fonction décroissante de K_i (équilibre d'ionisation), donc le pK_a décroît avec la dissociation de l'acide (comme le cas de la solution aqueuse).
- $pK_a \sim pK_d$ pour un acide totalement ionisé.