

Le pH est une grandeur courante de la vie quotidienne. Sa valeur est souvent indiquée sur des produits de la vie courante : savons, shampoings, produits d'entretien, ...

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

Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de sa concentration en ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  :

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

Le symbole « log » signifie logarithme décimal. On utilisera cette fonction mathématique (dont l'étude n'est pas au programme de seconde) par l'intermédiaire de la touche « log » de la calculatrice. On procédera de même pour la fonction inverse «  $10^x$  ».

**Ex. 1 :** une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à une concentration molaire de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel est son pH ?

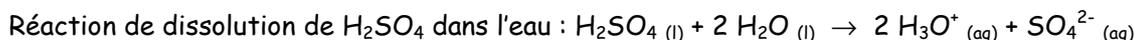


1 mol HCl se dissocie en 1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 1 mol  $\text{Cl}^-$ .

Pour former 1 L de solution, il a fallu dissoudre  $10^{-3}$  mol de HCl, donc il y a  $10^{-3}$  mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans cette solution. La concentration en ions hydronium est donc :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{Le pH de la solution est : } \text{pH} = -\log 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3$$

**Ex. 2 :** une solution aqueuse d'acide sulfurique à une concentration molaire de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel est son pH ?



1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dissocie en 2 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 1 mol  $\text{SO}_4^{2-}$ .

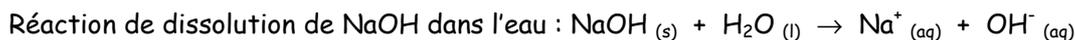
Pour former 1 L de solution, il a fallu dissoudre  $10^{-3}$  mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , donc il y a  $2 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans cette solution. La concentration en ions hydronium est donc :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{Le pH de la solution est : } \text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 2,7$$

#### Remarques :

- HCl est un monoacide fort (dissociation totale de HCl et formation d'un ion  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  par molécule de HCl).
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide fort (dissociation totale de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et formation de 2  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  par molécule de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Pour une même concentration en acide « apporté », le pH de la solution d'acide sulfurique est plus faible que celui de la solution d'acide chlorhydrique.
- Plus une solution est acide (c'est-à-dire, plus  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]$  est élevée), plus son pH est faible.

**Ex. 3 :** une solution aqueuse de soude à une concentration molaire de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel est son pH ?



1 mol NaOH se dissocie en 1 mol  $\text{OH}^-$  et 1 mol  $\text{Na}^+$ .

Pour former 1 L de solution, il a fallu dissoudre  $10^{-3}$  mol de NaOH, donc il y a  $10^{-3}$  mol d'ions  $\text{OH}^-$  présents dans cette solution. La concentration en ions hydroxyde est donc :  $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour calculer le pH on a besoin de connaître la concentration en ions hydronium.

On utilise l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau qui se produit dans toute solution aqueuse :  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot [\text{OH}^-_{(aq)}] = 10^{-14}$

La concentration en ions hydronium est donc :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{Le pH de la solution est : } \text{pH} = -\log 10^{-11} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 11$$

## 2. pH de l'eau pure

Dans l'eau pure on a :  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  à la température de 20 °C.

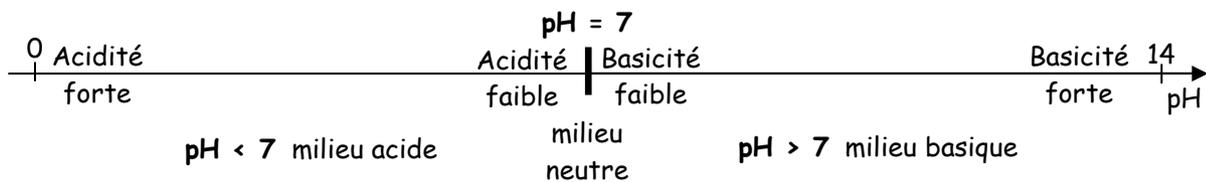
Par définition du pH on a alors, pour l'eau pure à 20 °C :

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = 7$$

Remarque : La réciproque n'est pas vraie, une solution peut avoir un pH = 7 et ne pas être de l'eau pure. Par exemple l'eau salée contenant les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  (passifs) a un pH = 7 mais n'est pas pure.

## 3. Lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution

- Une solution aqueuse est dite **neutre** si elle contient autant d'ions hydronium ( $H_3O^+$ ) que d'ions hydroxyde ( $OH^-$ ).
- Une solution est dite **acide** si elle contient plus d'ions  $H_3O^+$  que d'ions  $OH^-$ .
- Une solution est dite **basique** si elle contient plus d'ions  $OH^-$  que d'ions  $H_3O^+$ .
- A 20 °C, une solution aqueuse est acide si  $\text{pH} < 7$ , neutre si  $\text{pH} = 7$ , basique si  $\text{pH} > 7$  :



## 4. Mesure du pH

On peut mesurer le pH d'une solution de différentes manières :

- 1- Les indicateurs colorés : substances dont la couleur dépend du pH de la solution où il se trouve. Si le pH est supérieur à une valeur dépendant de l'indicateur, la solution a une certaine couleur. Si il est inférieur, la couleur est différente.

### Remarque :

Les indicateurs colorés sont eux-mêmes des acides ou des bases : il faut donc en mettre très peu pour ne pas perturber la solution étudiée.

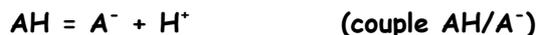
- 2- Le papier pH : papier imbibé d'indicateur coloré qui change de couleur en fonction du pH de la solution. La couleur obtenue après avoir posé une goutte de solution sur le papier et comparée à une échelle de teinte de référence fonction du pH.
- 3- Le pH-mètre : pile dont on mesure la tension. Comme toutes les piles, il y a 2 pôles.
  - une électrode de mesure (électrode de verre) ;
  - une électrode de référence (électrode au calomel saturé en KCl).

### Remarques :

- Les deux électrodes peuvent être combinées en une seule.
- La tension :  $U = a + b \cdot \text{pH}$  ; il y a 2 constantes  $\Rightarrow$  nécessité d'étalonner le pH-mètre avec 2 solutions tampon (solutions de référence de pH connu et stable) avant de réaliser une mesure.

## 5. Définitions d'un acide, d'une base, d'un couple acide / base (*Théorie de Brønsted, 1923*).

- Un *acide* est une espèce chimique pouvant *céder*, au moins, un ion  $H^+$ .
- Une *base* est une espèce chimique pouvant *capter*, au moins, un proton  $H^+$ .
- Un couple acide / base est constitué d'un acide  $AH$  et d'une base  $A^-$  conjugués c'est-à-dire reliés par :



## 6. Dissociation des acides dans l'eau

### A. Acide fort dans l'eau

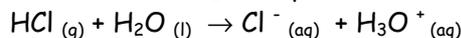
Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est totale en donnant des ions  $H_3O^+$ .

Exemple : Les molécules de chlorure d'hydrogène  $HCl$  (gaz), acide fort, disparaissent totalement dans l'eau.

On peut « découper » la réaction en deux temps :

- $HCl$  se dissocie en ions  $Cl^-$  et  $H^+$  :  $HCl = Cl^- + H^+$  couple  $HCl / Cl^-$
- L'ion  $H^+$  est capté par l'eau pour donner un ion  $H_3O^+$  :  $H_2O + H^+ = H_3O^+$  couple  $H_3O^+ / H_2O$

Au final, on a un transfert de proton  $H^+$  de  $HCl$  vers  $H_2O$ , l'équation bilan de la réaction s'écrit :



La solution ne contient pas de molécules  $HCl$ .

### B. Acide faible dans l'eau

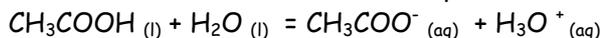
Un acide est dit faible si sa réaction avec l'eau, en donnant des ions hydronium  $H_3O^+$ , est limitée par la réaction inverse.

Exemple : L'acide éthanóique  $CH_3COOH$  (liquide) réagit partiellement avec l'eau

On peut « découper » la réaction en deux temps :

- $CH_3COOH$  se dissocie partiellement en ions  $CH_3COO^-$  et  $H^+$  :  $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$   
couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$
- L'ion  $H^+$  est capté par l'eau pour donner un ion  $H_3O^+$  :  $H_2O + H^+ = H_3O^+$   
couple  $H_3O^+ / H_2O$

Au final, on a un transfert de proton  $H^+$  de  $CH_3COOH$  vers  $H_2O$ , l'équation bilan de la réaction s'écrit :



- La solution contient des molécules  $CH_3COOH$ . Aux concentrations habituelles, les molécules d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  sont même plus abondantes que les ions éthanóates  $CH_3COO^-$ . C'est notamment le cas dans le vinaigre.
- A l'équilibre, en un temps donné, il y a autant de molécules  $CH_3COOH$  qui deviennent ions  $CH_3COO^-$  que d'ions  $CH_3COO^-$  qui deviennent molécules  $CH_3COOH$ . On a un équilibre dynamique bien que la quantité de chaque espèce chimique reste constante.
- Le signe égal de l'équation-bilan  $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$  indique que les 2 réactions, inverses l'une de l'autre, se déroulent simultanément, avec des vitesses égales, en maintenant le système chimique en équilibre. Les quatre espèces chimiques coexistent.

Remarque : Tous les acides organiques sont faibles.

## 7. pH d'un acide fort ou d'une base forte

- Monoacide fort : à 20 °C

Un monoacide est une espèce chimique acide qui ne délivre qu'un seul proton lors de sa dissolution dans l'eau (HCl est un monoacide, par contre H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un polyacide).

On appelle  $C_a$ , la concentration de l'espèce acide « apportée » à la solution.

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

Cette relation n'est vraie que si le monoacide est fort et si  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_a < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Monobase forte : à 20 °C

Une monobase est une espèce chimique basique qui ne délivre qu'un seul ion hydroxyde lors de sa dissolution dans l'eau (NaOH est une monobase, par contre Ca(OH)<sub>2</sub> est une polybase).

On appelle  $C_b$ , la concentration de l'espèce basique « apportée » à la solution.

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

Cette relation n'est vraie que si la monobase est forte et si  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_b < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .