

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, ...

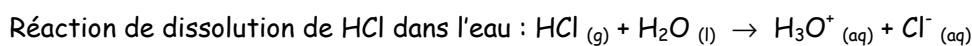
1. Définition du pH d'une solution aqueuse

Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de sa concentration en ions hydronium H_3O^+ exprimée en 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 ?

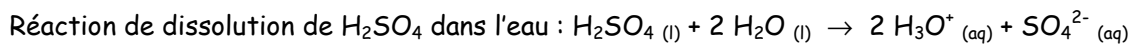


1 mol HCl se dissocie en 1 mol H_3O^+ et 1 mol Cl^- .

Pour former 1 L de solution, il a fallu dissoudre 10^{-3} mol de HCl, donc il y a 10^{-3} mol d'ions H_3O^+ 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 H_2SO_4 se dissocie en 2 mol H_3O^+ et 1 mol SO_4^{2-} .

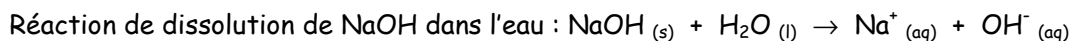
Pour former 1 L de solution, il a fallu dissoudre 10^{-3} mol de H_2SO_4 , donc il y a $2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ présents dans cette solution. La concentration en ions hydronium est donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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).
- H_2SO_4 est un diacide fort (dissociation totale de H_2SO_4 et formation de 2 $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ par molécule de H_2SO_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 OH^- et 1 mol 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 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.

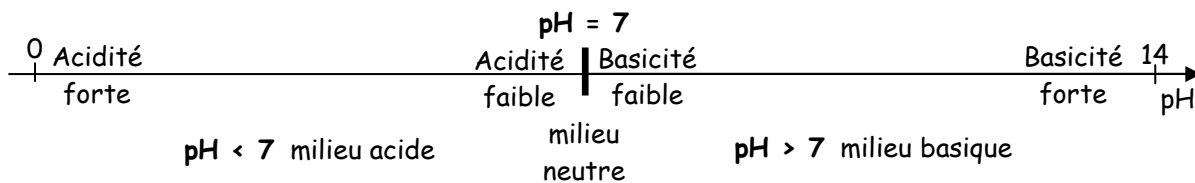
Par définition du pH on a alors, pour l'eau pure à 20 °C :

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

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.

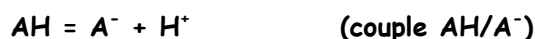
- 2- Le papier pH : papier imbibé d'indicateur coloré qui change de couleur en fonction du pH de la solution. La couleur obtenue après avoir posé une goutte de solution sur le papier et comparée à une échelle de teinte de référence fonction du pH.
- 3- Le pH-mètre : pile dont on mesure la tension. Comme 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

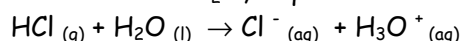
Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est totale en donnant des ions H_3O^+ .

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

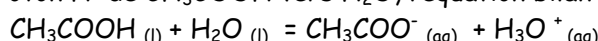
Un acide est dit faible si sa réaction avec l'eau, en donnant des ions hydronium H_3O^+ , est limitée par la réaction inverse.

Exemple : L'acide éthanóïque 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 éthanóïque 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_3PO_4 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < C_b < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.