

Le pH des solutions aqueuses

1 le pH

Ce qu'il faut savoir sur...

Toutes les solutions aqueuses contiennent des ions H_3O^+ .

La concentration en ions H_3O^+ est le quotient de la quantité de matière en H_3O^+ , notée n , par le volume V de la solution.

La concentration en H_3O^+ est notée $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

$$\begin{array}{lcl} \text{Concentration} & & \text{Quantité de matière d'ions} \\ \text{en mol.L}^{-1} & \rightarrow & \text{H}_3\text{O}^+, \text{ en mol} \\ & & \downarrow \\ & & \text{Volume de la solution en L} \end{array} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V}$$

La concentration en ions H_3O^+ variant de 1 à $10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ environ, l'intervalle des valeurs que peut prendre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est très étendu. Aussi, a-t-on adopté une échelle logarithmique appelée échelle de pH. Par définition :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

On mesure le pH avec un pH-mètre (voir page 132).

2 le pH et le produit ionique de l'eau

2.1 L'autoprotolyse de l'eau

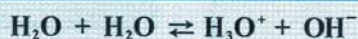
La mesure du pH de l'eau pure à 25°C donne $\text{pH} = 7$. On déduit que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. On explique la présence d'ions H_3O^+ dans l'eau par les chocs entre quelques molécules d'eau selon la réaction suivante appelée autoprotolyse de l'eau.



L'eau, étant électriquement neutre, contient autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- . On écrit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Bien sûr, l'autoprotolyse de l'eau concerne un très petit nombre de molécules d'eau puisque, dans un litre d'eau, il y a $\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g.mol}^{-1}} = 55,6$ moles H_2O et seulement 10^{-7} mole H_3O^+ et 10^{-7} mole OH^- . Pour traduire ce fait, on écrit l'équation-bilan de l'autoprotolyse avec 2 flèches.



2.2 Le produit ionique de l'eau

Dans l'eau pure à 25°C, on a : $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$. Ce produit des concentrations est appelé produit ionique de l'eau, noté K_e . Nous admettrons que ce résultat reste valable pour toutes les solutions aqueuses.

Pour toutes les solutions aqueuses :

$$[H_3O^+].[OH^-] = K_e, \text{ avec } K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

3 le pH des solutions aqueuses

3.1 Solutions acides

Expliquons l'expérience de la figure 1. Dans l'eau, nous avons $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. L'addition d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) apporte un supplément d'ions H_3O^+ dans la solution. Il en résulte que $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et, puisque $[H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'application de la formule $pH = -\log [H_3O^+]$ montre que, si $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, alors $pH < 7$.

Une solution est dite acide si :

$pH < 7$, soit $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2 Solutions basiques

Expliquons l'expérience de la figure 2.

Dans l'eau, on a $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. L'addition de soude ($Na^+ + OH^-$) apporte un supplément d'ions OH^- dans la solution. Il en résulte que $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et que $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. On a alors $pH > 7$.

Une solution est dite basique si :

$pH > 7$; $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3 Solutions neutres

Une solution est dite neutre, c'est-à-dire ni acide, ni basique, si son pH, à 25°C, est égal à 7. Dans ce cas, on a :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Certaines eaux naturelles ainsi que l'eau salée sont des solutions neutres.

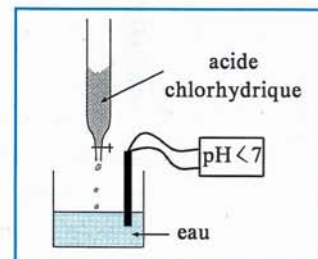


Fig.1. pH d'une solution acide.

Le pH diminue quand on verse de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Une solution acide a un pH inférieur à 7.

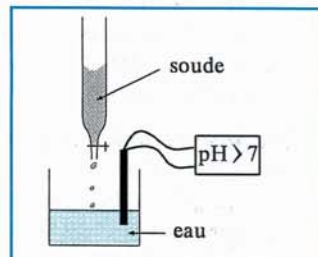


Fig.1. pH d'une solution basique.

Le pH augmente quand on verse de la soude dans l'eau. Une solution basique a un pH supérieur à 7.

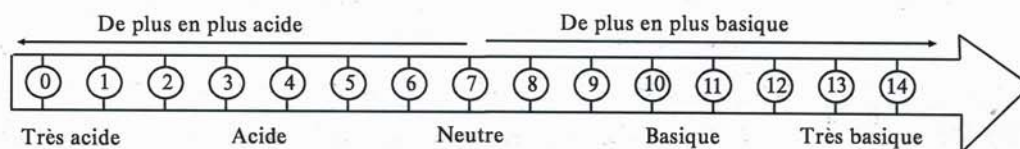


Fig. 4. L'échelle de pH. Les solutions utilisées au laboratoire ont, en général, une concentration inférieure à 1 mol.L^{-1} . Ainsi, si $[H_3O^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 0$ et si $[OH^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, alors $[H_3O^+] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = 14$. En allant des solutions fortement acides aux solutions fortement basiques, le pH varie de 0 à 14.

Tests

Vérifiez vos connaissances sur

1 la concentration en ions H_3O^+

- a) Définissez la concentration en ions H_3O^+ .
b) Complétez le tableau suivant.

$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ en mol	0,01	0,004	$2 \cdot 10^{-3}$
v volume en mL	20	100	500
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}			

2 le calcul du pH à partir de $[\text{H}_3\text{O}^+]$

- a) Ecrivez la relation de définition du pH.
b) Complétez le tableau suivant.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}	0,2	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,048
pH				

Méthode : avec une calculatrice, afficher la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, appuyez sur la touche LOG, vous lisez la valeur de $-\text{pH}$. Changez le signe pour avoir le pH.

3 le calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à partir du pH

- a) Ecrivez la relation permettant de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ connaissant le pH.
b) Complétez le tableau suivant.

pH	2	2,9	6,8	10,2	13,3
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}					

Exemple. $\text{pH} = 3,4$. On a alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} \text{ mol.L}^{-1}$.
Il faut exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en notation scientifique, c'est-à-dire sous la forme $a \cdot 10^{-n}$ avec n nombre entier positif.
Avec une calculatrice, affichez $-3,4$ puis appuyer sur la touche INV LOG.
On lit : 0,000398 ou $3,98 \cdot 10^{-4}$ que l'on arrondit à $4,0 \cdot 10^{-4}$.
Dans certains modèles de calculatrices, il suffit de faire $10^{-3,4}$ à l'aide de la touche 10^x ou y^x avec $y = 10$.

4 l'autoprotolyse de l'eau.

- a) Quel est le pH de l'eau à 25°C ? Expliquez.
b) Quels sont les ions présents dans l'eau pure ? d'où proviennent ces ions ?
c) Ecrivez l'autoprotolyse de l'eau et expliquez pourquoi on met deux flèches dans l'équation-bilan.

5 le produit ionique de l'eau

- a) Définissez le produit ionique de l'eau.
b) Complétez le tableau suivant.

$[\text{OH}^-]$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}	10^{-9}	$2,3 \cdot 10^{-12}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$					
pH					

6 l'évolution du pH d'une solution acide

- a) Quand dit-on qu'une solution est acide ? (réponse la plus complète possible).
b) Une solution d'acide chlorhydrique a un $\text{pH} = 2$. Que devient le pH si on double le volume de la solution.

7 l'évolution du pH d'une solution basique

- a) Quand dit-on qu'une solution est basique ? (réponse la plus complète possible).
b) Une solution de soude a un $\text{pH} = 11$. Que devient le pH si on double le volume de la solution ?

Exercices

Appliquez vos connaissances

8 Dilution d'une solution acide

- a) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 mL d'une solution de $\text{pH}=3$ pour que le pH de la solution obtenue soit égal à 5 ?
b) Décrivez, à l'aide de schémas, le mode opératoire de la dilution.

9 Dilution d'une solution basique

- a) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 mL d'une solution de $\text{pH}=12$ pour que le pH de la solution obtenue soit égal à 9 ?
b) Décrivez, à l'aide de schémas, le mode opératoire de la dilution.

10 Précision dans la mesure du pH

- a) Avec un pH -mètre on mesure $\text{pH} = 3,4 \pm 0,1$. Calculez l'erreur sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et déduisez en %, la précision de la mesure.
b) Avec un papier- pH , on mesure $\text{pH} = 3,5 \pm 0,5$. Calculez l'erreur sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et déduisez, en %, la précision de la mesure.

11 Obtenir une solution acide de pH donné

- a) On dispose de 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=1,4$. Quel volume d'eau faut-il ajouter pour obtenir une solution de $\text{pH}=2$?
b) On dispose d'un litre d'eau pure à 25°C . Quel volume de chlorure d'hydrogène HCl faut-il dissoudre dans cette eau pour obtenir une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=1$?

Données : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$.
Volume molaire : $25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

12 Obtenir une solution basique de pH donné

- a) On dispose de 100 mL de soude de $\text{pH}=13$. Calculez le volume d'eau à ajouter pour obtenir $\text{pH}=12$.

- b) On dispose de 500 mL d'eau à 25°C . Quelle masse d'hydroxyde de sodium faut-il dissoudre dans cette eau pour obtenir $\text{pH}=12$?

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

13 Exercice résolu

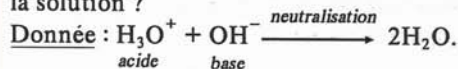
Une neutralisation acide-base

On dispose d'une solution de soude de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Calculez le pH de chacune de ces deux solutions.

- b) On prélève $v_a = 20 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique que l'on verse dans un becher. On verse ensuite la soude dans le becher.

Quel volume v_b de soude faut-il verser pour que tous les ions H_3O^+ de l'acide soient neutralisés par les ions OH^- de la soude. Quel est alors le pH de la solution ?



Solution

1) * La soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) a donc une concentration en OH^- égale à C_b , soit $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Puisque $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, on déduit :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 13$.

* L'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) a une concentration en H_3O^+ égale à C_a , soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 1,3$.

- 2) Calculons $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ venant de l'acide chlorhydrique.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_a V_a = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{L}} = 10^{-3} \text{ mol}.$$

Calculons n_{OH^-} venant de la soude.

$$n_{\text{OH}^-} = C_b V_b = 10^{-1} \times v_b.$$

Il y a neutralisation si $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$,
soit $10^{-3} = 10^{-1} \times v_b$, d'où $v_b = 10^{-2} \text{ L}$ ou 10 mL .

Le pH de la solution est égal à 7 car seuls les ions H_3O^+ et OH^- de l'eau sont présents.