

## pH d'une solution aqueuse

### 1) Définition :

Une solution aqueuse est une phase liquide dans laquelle l'eau est le solvant et **l'espèce ultra-majoritaire**, les autres espèces étant appelées **solutés**.

**Exemple :** On dissout 20 g de chlorure de sodium dans 1 litre d'eau distillée. Le soluté est le chlorure de sodium.

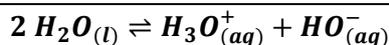
**Remarque :** Afin d'être plus précis, on peut calculer le nombre de moles d'eau contenues dans un litre d'eau distillée.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M(H_2O)} = \frac{1\,000\text{ g L}^{-1} \times 1\text{ L}}{18,0\text{ g mol}^{-1}} = 55,6\text{ mol}$$

On considérera pour simplifier qu'on a affaire à une solution aqueuse si la concentration des solutés ne dépasse pas 1 mole par litre.

### 2) Autoprotolyse de l'eau- constante de dissociation de l'eau

Dans une solution aqueuse, l'eau, qui est une espèce amphotère, peut en tant qu'acide réagir sur l'eau en tant que base selon une réaction appelée réaction **d'autoprotolyse de l'eau**, laquelle conduit à un équilibre.



L'équilibre signifie que cette réaction se fait dans les deux sens avec une même vitesse, soit, en d'autres termes, que sur une période de temps donnée, il y a autant de couples de molécules  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  qui réagissent entre elles que de couples d'ions  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$  et  $\text{HO}_{(aq)}^-$  qui réagissent entre eux, ce qui fait que la concentration de ces derniers ne varie plus.

L'expérience a montré qu'à pression donnée et à température donnée, le produit de la concentration en ions oxonium par la concentration en ions hydroxyde à l'équilibre a une valeur bien précise, appelée **constante de dissociation de l'eau**, notée  $K_e(T, P)$ .

$$[\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+]^{eq} \times [\text{HO}_{(aq)}^-]^{eq} = K_e(T, P)$$

Cette relation est appelée **produit ionique de l'eau**.

Il est d'usage de mettre la constante sous forme d'une puissance de 10 :

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

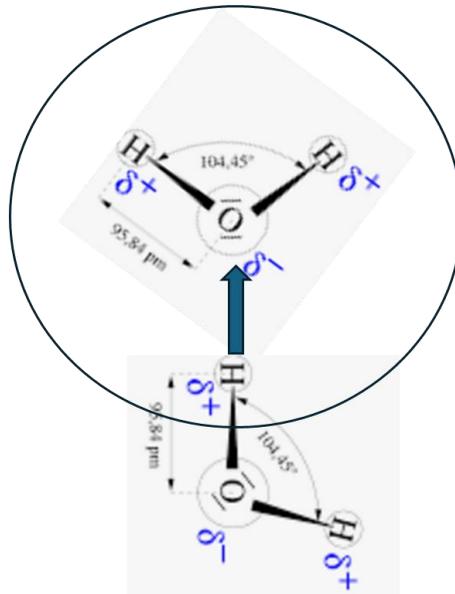
La constante dépend faiblement de la température et de la pression sur les plages de température et de pression auxquelles on travaille usuellement (autour de 1 bar et entre 15°C et 25°C). Voici quelques valeurs pour une pression de 1 bar :

| Température :         | 0°C          | 25°C         | 50°C         |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|
| $K_e(T, 1\text{bar})$ | $10^{-14,9}$ | $10^{-14,0}$ | $10^{-13,3}$ |
| $pK_e$                | 14,9         | 14,0         | 13,3         |

Dans les conditions de températures et de pression usuelles on prendra donc pour valeur :

$$K_e = 10^{-14}, pK_e = 14$$

Voici le mécanisme par lequel une molécule d'eau réagit avec une autre molécule d'eau.



Un atome d'hydrogène d'une des molécules polarisé positivement se trouve attiré par l'oxygène de l'autre molécule polarisé négativement. Ce transfert se fait de façon probabiliste selon la position des électrons intervenant dans la polarisation et la valeur très faible de la constante de dissociation montre que cette probabilité de transfert est très faible.

### 3) Le pH et les différents « p » rencontrés en chimie

Les grandeurs rencontrées en chimie, peuvent prendre des valeurs allant sur de très grandes échelle. Ainsi en est-il par exemple de la concentration en ions oxonium pouvant varier, pour un acide fort très concentré mis en solution aqueuse, de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $0,000\ 000\ 000\ 000\ 01 \text{ mol L}^{-1}$ . Il est alors plus commode de mettre ces nombres sous forme d'une puissance de 10 avec un exposant négatif et considérer le « p » (comme power ou puissance) de cette grandeur, comme défini ci-dessous :

Si  $G$  est une grandeur alors, en utilisant la fonction mathématique  $f(x) = 10^x$ , on la peut mettre sous la forme :

$$G = 10^{-pG}$$

Soit en appliquant la réciproque qui est le logarithme décimal :

$$\log(G) = -pG$$

D'où :

$$pG = -\log(G)$$

On définit ainsi le  $pH$  d'une solution en prenant comme grandeur  $G$  la concentration en ions oxonium (donc  $H_3O_{(aq)}^+$ ) à l'équilibre, soit :

|   |
|---|
| $[H_3O_{(aq)}^+]^{eq} = 10^{-pH}$                               |
| <b>Donc réciproquement :</b> $pH = -\log([H_3O_{(aq)}^+]^{eq})$ |

On définit de la même façon le  $pOH$  d'une solution en prenant comme grandeur  $G$  la concentration en ions hydroxyde (donc  $HO_{(aq)}^-$ ) à l'équilibre, soit :

|  |
|--|
| $[HO_{(aq)}^-]^{eq} = 10^{-pOH}$                               |
| <b>Donc réciproquement :</b> $pOH = -\log([HO_{(aq)}^-]^{eq})$ |

Il est à noter qu'en prenant le logarithme décimal du produit ionique de l'eau, on obtient :

$$\log([H_3O_{(aq)}^+]^{eq} \times [HO_{(aq)}^-]^{eq}) = \log(K_e)$$

Comme le logarithme transforme un produit en somme :

$$\log([H_3O_{(aq)}^+]^{eq}) + \log([HO_{(aq)}^-]^{eq}) = \log(K_e)$$

Ainsi, en multipliant par  $(-1)$  les deux membres :

$$-\log([H_3O_{(aq)}^+]^{eq}) - \log([HO_{(aq)}^-]^{eq}) = -\log(K_e)$$

On obtient ainsi une relation très simple, pour la valeur de  $K_e$  dans les conditions usuelles :

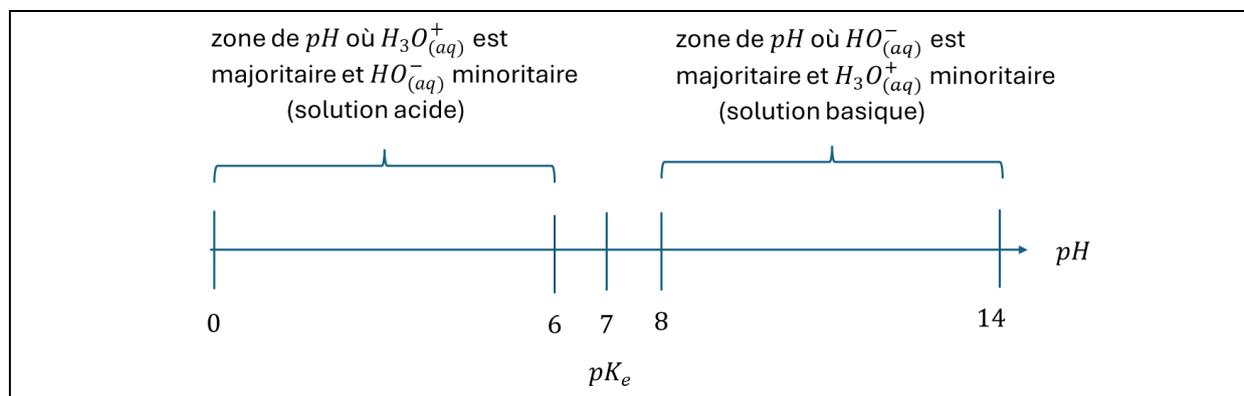
|                        |
|------------------------|
| $pH + pOH = pK_e = 14$ |
|------------------------|

#### 4) Diagramme de prédominance des ions oxonium et hydroxyde suivant le $pH$

La relation précédente montre que dans une solution aqueuse, plus le  $pH$  est faible plus le  $pOH$  est grand et inversement. Donc plus il y a d'ions oxonium, moins il y a d'ions hydroxyde et inversement. Cela apparaît bien dans le tableau ci-dessous :

|  |                   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $pH$   | 0                 | 1                 | 3                 | 7                | 11                | 13                | 14                |
| $pOH$  | 14                | 13                | 11                | 7                | 3                 | 1                 | 0                 |
| $[H_3O_{(aq)}^+]^{eq}$<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | 1                 | 10 <sup>-1</sup>  | 10 <sup>-3</sup>  | 10 <sup>-7</sup> | 10 <sup>-11</sup> | 10 <sup>-13</sup> | 10 <sup>-14</sup> |
| $[HO_{(aq)}^-]^{eq}$<br>(mol L <sup>-1</sup> )   | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-13</sup> | 10 <sup>-11</sup> | 10 <sup>-7</sup> | 10 <sup>-3</sup>  | 10 <sup>-1</sup>  | 1                 |

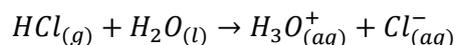
On peut représenter cette situation par un **diagramme dit de prédominance** :



### 5) pH d'une solution d'acide fort

Connaissant la concentration en acide introduite, il est possible de calculer la valeur du  $pH$  de la solution à l'équilibre, comme montré sur cet exemple :

On dissout 0,10 mol d'acide chlorhydrique dans 1 litre d'eau distillée. L'acide chlorhydrique  $HCl$ , introduit sous forme gazeuse se dissout instantanément selon la réaction totale :



La solution d'eau distillée comportant initialement  $10^{-7}$  mol d'ions  $H_3O^+_{(aq)}$  et  $10^{-7}$  mol d'ions  $HO^-_{(aq)}$  voit une quantité supplémentaire de  $10^{-1}$  mol d'ions  $H_3O^+_{(aq)}$  apportés par le chlorure d'hydrogène. La valeur du produit ionique de l'eau n'est donc pas celle d'équilibre car à cet instant :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{initial} \times [HO^-_{(aq)}]^{initial} = (10^{-1} + 10^{-7}) \times 10^{-7} \approx 10^{-8} < 10^{-14}$$

Pour atteindre l'équilibre, il faut donc qu'une partie des  $10^{-1}$  mol d'ions oxonium initiaux (en négligeant les  $10^{-7}$  de l'eau distillée) réagissent avec une partie des  $10^{-7}$  ions hydroxyde initiaux afin de faire baisser la valeur de ce produit et l'amener à  $10^{-14}$ . Cette réaction modifie de façon négligeable la quantité d'ions oxonium compte tenu de l'infime valeur de la quantité initiale d'ions hydroxyde. Donc, à l'équilibre, nous avons :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{eq} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Et par conséquent :

$$[HO^-_{(aq)}]^{eq} = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

La solution a donc un  $pH$  de 1 et un  $pOH$  de 13. C'est donc une solution très acide (faible  $pH$ , fort  $pOH$ ).

De façon plus générale :

**Si on note  $c$  la concentration en acide apporté (molarité de la solution) alors, pour un monoacide fort, on a à l'équilibre :**

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{eq} = c$$

**Le  $pH$  de la solution est donc à l'équilibre :**

$$pH = -\log(c)$$

Monoacides forts usuels :

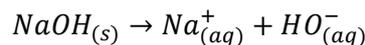
Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène :  $HCl$

Acide nitrique :  $HNO_3$

### **6) $pH$ d'une solution de base forte**

Connaissant la concentration en base introduite, il est possible de calculer la valeur du  $pH$  de la solution à l'équilibre, comme montré sur cet exemple :

On dissout 0,10 mol d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau distillée. L'hydroxyde de sodium  $NaCl$ , introduit sous forme cristalline se dissout instantanément selon la réaction totale :



La solution d'eau distillée comportant initialement  $10^{-7}$  mol d'ions  $H_3O^+_{(aq)}$  et  $10^{-7}$  mol d'ions  $HO^-_{(aq)}$  voit une quantité supplémentaire de  $10^{-1}$  mol d'ions  $HO^-_{(aq)}$  apportés par l'hydroxyde de sodium. La valeur du produit ionique de l'eau n'est donc pas celle d'équilibre car à cet instant :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{initial} \times [HO^-_{(aq)}]^{initial} = 10^{-7} \times (10^{-1} + 10^{-7}) \approx 10^{-8} < 10^{-14}$$

Pour atteindre l'équilibre, il faut donc qu'une partie des  $10^{-1}$  mol d'ions hydroxyde initiaux (en négligeant les  $10^{-7}$  de l'eau distillée) réagissent avec une partie des  $10^{-7}$  ions oxonium initiaux afin de faire baisser la valeur de ce produit et l'amener à  $10^{-14}$ . Cette réaction modifie de façon négligeable la quantité d'ions hydroxyde compte tenu de l'infime valeur de la quantité initiale d'ions oxonium. Donc, à l'équilibre, nous avons :

$$[HO^-_{(aq)}]^{eq} = 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

Et par conséquent :

$$[H_3O^+_{(aq)}]^{eq} = 10^{-13} \text{ mol } L^{-1}$$

La solution a donc un  $pH$  de 13 et un  $pOH$  de 1. C'est donc une solution très basique (fort  $pH$ , faible  $pOH$ ).

De façon plus générale :

**Si on note  $c$  la concentration en base apportée (molarité de la solution) alors, pour une monobase forte, on a à l'équilibre:**

$$[HO_{(aq)}^-]^{eq} = c$$

**Le  $pOH$  de la solution est donc à l'équilibre :**

$$pOH = -\log(c)$$

**et le  $pH$  :**

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log(c)$$

Monobases fortes usuelles :

Hydroxyde de sodium :  $NaOH$

Hydroxyde de potassium :  $KOH$