

Cours S2 A.2 : pH en solution aqueuse

pH d'une solution aqueuse

Dans l'eau, les protons H^+ n'existe pas à l'état libre, il se fixe à une molécule d'eau pour donner des H_3O^+ .

Toute solution aqueuse peut alors être caractérisée par son pH :

$$pH = -\log(a(H_3O^+)_{eq}) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^\circ}\right) = -\log(h)$$

De même, si on note $pOH = -\log(a(OH^-)_{eq}) = -\log(\omega)$; alors $Ke = h \omega \Leftrightarrow pKe = pH + pOH$

Si $a(H_3O^+)_{eq} = a(OH^-)_{eq}$ la solution est **NEUTRE** $\Leftrightarrow pH = \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$;

Si $a(H_3O^+)_{eq} > a(OH^-)_{eq}$ la solution est **ACIDE** $\Leftrightarrow pH < \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$; $pH \rightarrow 0$ si $h \rightarrow 1$

Si $a(H_3O^+)_{eq} < a(OH^-)_{eq}$ la solution est **BASIQUE** $\Leftrightarrow pH > \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$; $pH \rightarrow 14$ si $\omega \rightarrow 1$

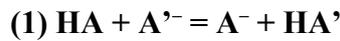
Introduction d'une espèce ou d'un couple acido-basique en solution aqueuse

- Si on introduit un acide FORT dans de l'eau, la réaction avec le solvant est TOTALE, le pH va diminuer \Rightarrow solution **ACIDE**, la concentration finale en ion oxonium doit normalement être égale au rapport de la quantité de matière d'acide FORT introduit divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit un acide faible dans de l'eau, la réaction avec le solvant est partielle, le pH va diminuer \Rightarrow solution **ACIDE**, la concentration finale en ion oxonium doit normalement être égale au rapport de ξ_{eq} (l'avancement de la réaction équilibrée) divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit un acide indifférent dans de l'eau, il n'y a pas de réaction avec le solvant, le pH n'évolue pas et la solution reste **NEUTRE** ($pH = 7,0$).
- Si on introduit une base FORTE dans de l'eau, la réaction avec le solvant est TOTALE, le pH va augmenter \Rightarrow solution **BASIQUE**, la concentration finale en ion hydroxyde doit normalement être égale au rapport de la quantité de matière de base FORTE introduite divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit une base faible dans de l'eau, la réaction avec le solvant est partielle, le pH va augmenter \Rightarrow solution **BASIQUE**, la concentration finale en ion hydroxyde doit normalement être égale au rapport de ξ_{eq} (l'avancement de la réaction équilibrée) divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit une base indifférente dans de l'eau, il n'y a pas de réaction avec le solvant, le pH n'évolue pas et la solution reste **NEUTRE** ($pH = 7,0$).
- Si on introduit une espèce amphotère (un ampholyte) dans de l'eau, il faut considérer le système comme si on avait un mélange d'un acide et d'une base de deux couples différents \Rightarrow cf. fiche 4 bis.
- Si on introduit un acide faible et sa base faible conjuguée dans de l'eau, on obtient une solution TAMPON, le pH de cette solution dépend du pKa du couple et du rapport des concentrations à l'équilibre des deux espèces : $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$ avec pH compris entre $(pKa - 1)$ et $(pKa + 1)$.

Réaction acido-basique entre un acide faible et une base faible d'un autre couple

Réaction acide faible – base faible

Les protons H^+ n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Un acide HA ne peut céder un proton que s'il est mis en présence d'une base A'^- susceptible de le capter. La réaction de transfert du proton entre HA et A'^- constitue la réaction acido-basique (1) :



Les activités des espèces chimiques de cette réaction vérifient la relation d'équilibre suivante :

$$(2) K^\circ = \frac{a(A^-)_{eq} a(HA')_{eq}}{a(HA)_{eq} a(A'^-)_{eq}}$$

En supposant que toutes les espèces sont des solutés dilués (2) $\Rightarrow K^\circ = \frac{[A^-]_{eq} [HA']_{eq}}{[HA]_{eq} [A'^-]_{eq}}$ (3)

On peut déterminer la constante d'équilibre K° à partir des K_a respectifs des couples acide / base.

$$K^\circ = \frac{a(A^-)_{eq} a(HA')_{eq}}{a(HA)_{eq} a(A'^-)_{eq}} = \frac{a(A^-)_{eq} \times h}{a(HA)_{eq}} \times \frac{a(HA')_{eq}}{h \times a(A'^-)_{eq}} = \frac{K_a}{K_a'} = 10^{(pK_a' - pK_a)}$$

N.B. : on peut retrouver l'équation de réaction (1) et la constante d'équilibre K° de la relation (2) par la méthode suivante qui est généralisable :

soit les réactions : (a) $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ et (a') $HA' + H_2O = A'^- + H_3O^+$

on constate que : (1) = (a) – (a') et on peut en déduire que $K^\circ = K_a/K_a'$.

Utilisation de l'échelle acido-basique

En comparant les pK_a de deux couples acide / base faibles, on peut prévoir les espèces acido-basiques les plus réactives.

Si pour HA / A^- on a pK_a et pour HA' / A'^- on a pK_a' avec $pK_a < pK_a'$, alors on peut affirmer :

- HA est plus réactif (plus acide) que HA' ;
- A'^- est plus réactif (plus basique) que A^- .

Prévision graphique

	Base	↑	Acide	pK_a	
Cas ou $pK_a' > pK_a$	HO^-		H_2O	14	<p>HCO_2H est un acide plus fort que NH_4^+ et NH_3 est une base plus forte que HCO_2^-, on dit que l'acide HCO_2H et la base NH_3 sont incompatibles, l'un des deux doit devenir minoritaire.</p> <p>La réaction est déplacée dans le sens direct et si $\Delta pK_a > 3$ la réaction est quasi-totale (règle du γ)</p>
	NH_3		NH_4^+	9,2	
	HCO_2^-		HCO_2H	3,8	
	H_2O		H_3O^+	0	
Cas ou $pK_a' < pK_a$	HO^-		H_2O	14	<p>HCO_2H est un acide moins fort que HNO_2 et NO_2^- est une base moins forte que HCO_2^-, on dit que l'acide HCO_2H et la base NO_2^- sont compatibles, les deux peuvent coexister.</p> <p>La réaction est peu déplacée dans le sens direct et si $\Delta pK_a > 3$ la réaction est négligeable (règle du γ inversé)</p>
	HCO_2^-		HCO_2H	3,8	
	NO_2^-		HNO_2	3,2	
	H_2O		H_3O^+	0	