

pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

OBJECTIFS

- 1- Etablir une relation entre le pH d'une solution d'acide fort et de sa concentration molaire C .
- 2- Etablir une relation entre le pH d'une solution de base forte et de sa concentration molaire C .
- 3- Etablir une relation entre le pH d'une solution d'acide faible, sa concentration molaire C et la constante d'acidité K_a du couple acide/base correspondant.
- 4- Etablir une relation entre le pH d'une solution de base faible, sa concentration molaire C et la constante d'acidité K_a du couple acide/base correspondant.

PRÉREQUIS

- Calcul du logarithme décimal d'un nombre.
- Utilisation d'un pH-mètre pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.
- Préparation d'une solution de titre connu à partir d'une solution mère.

PLAN

- I- pH d'une solution aqueuse
- II- pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort
- III- pH d'une solution aqueuse d'une monobase forte
- IV- pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible
- V- pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible



S'il est vrai que pour la désinfection de l'eau d'une piscine la filtration est indispensable à l'obtention d'une eau claire et sans germes, elle n'est pas pour autant suffisante. Le traitement chimique est lui aussi indispensable pour obtenir une eau de bonne qualité chimique et bactériologique. Le traitement permet l'ajustement du pH pour obtenir une eau douce et la désinfection de l'eau pour détruire les bactéries, virus et champignons. Par ailleurs, la lutte contre les algues permet d'éviter leur prolifération.

Pour un traitement efficace et une désinfection de l'eau d'une piscine réussie, le pH doit se situer entre 7,0 et 7,4.

Comment peut-on vérifier le pH d'une eau de piscine ?

Comment peut-on ajuster ce pH s'il n'est pas aux normes ?

I - pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

I-1 Définition du pH

Pour caractériser l'acidité d'un milieu Soëren Soërensen, a introduit en 1909 une grandeur pratique, le **pH** qui est l'abréviation de l'expression "potentiel d'hydrogène".

Le pH est une grandeur sans unité exprimé par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ d'une solution aqueuse. Il permet de caractériser l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation :

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

qui est équivalente à :

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

Cette relation n'est pas valable pour les solutions concentrées pour lesquelles la concentration molaire est supérieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exemples

a) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C , l'application de la définition donne :

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} ; \text{ soit } \text{pH} = 4.$$

b) Soit une solution aqueuse dans laquelle $[\text{OH}^-] = 2.10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$ à 25°C , l'expression de la loi d'action de masse conduit à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2.10^{-5}} = 5.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

$$\text{pH} = -\log 5.10^{-10} = 9,30.$$

c) Pour une solution de pH égal à 3,2 à 25°C , la concentration molaire en ions hydronium H_3O^+ est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} = 6,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La concentration molaire en ions hydroxyde OH^- est :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{6,3.10^{-4}} = 1,58.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Rappel de mathématiques

Pour tous réels positifs a et

b, on a :

$$\log (a.b) = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log a^b = b \log a$$

$$\log 10^b = b$$

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\text{si } \log a = b, \text{ alors } a = 10^b$$

I-2 Relation entre la nature acido-basique d'une solution et son pH

a) Pour une solution neutre, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

Comme

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

On en déduit que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e};$$

et par suite :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

b) Pour une solution acide, on a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e}$$

et par suite :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e.$$

c) Pour une solution aqueuse basique on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

soit

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_e}$$

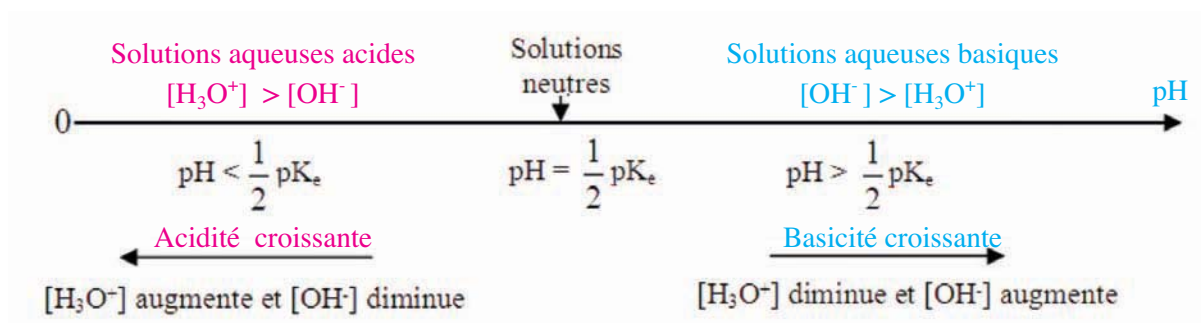
et par suite :

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\log (K_e^{1/2})$$

soit :

$$\text{pH} > \text{p}K_e.$$

Les conclusions précédentes peuvent nous permettre de proposer l'échelle de pH suivante, valable à n'importe quelle température :



Remarque

Le pH d'une solution aqueuse dépend de la nature de cette solution et de sa température :

A 25°C le pK_e de l'eau vaut 14 en conséquence:

- a) le pH d'une solution neutre est égal à 7;
- b) le pH d'une solution acide est inférieur à 7;
- c) le pH d'une solution basique est supérieur à 7.

A 60°C le pK_e de l'eau vaut 13 en conséquence:

- a) le pH d'une solution neutre est égal à 6,5 ;
- b) le pH d'une solution acide est inférieur à 6,5 ;
- c) le pH d'une solution basique est supérieur à 6,5.

I-3 Méthodes de mesure du pH d'une solution aqueuse

Deux méthodes sont utilisées dans la pratique pour mesurer le pH d'une solution aqueuse.

- a) Dans la première nous utilisons un papier indicateur universel de pH (**fig.1a**) qui nous permet d'avoir une valeur approximative du pH.
- b) Dans la seconde, nous utilisons un pH-mètre préalablement étalonné (**fig.1b**). Certains pH-mètres permettent de faire des mesures à cinq millièmes d'unité de pH près. Les pH-mètres courants indiquent des valeurs de pH au centième d'unité de pH.



(a)



(b)

Figure 1. Détermination expérimentale du pH :

(a) par le papier indicateur universel de pH.

(b) par le pH-mètre.

II - pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN MONOACIDE FORT

II-1 Activité

Mesurer à l'aide d'un pH-mètre, le pH de quelques solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène de concentrations molaires respectives 5.10^{-3} , 2.10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹ (**fig.2**). Consigner les résultats obtenus dans le tableau suivant:

C (mol.L ⁻¹)	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
pH _{mesuré}			



Figure 2. pH d'une solution de chlorure d'hydrogène 5.10^{-3} M.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'ionisation du chlorure d'hydrogène dans l'eau.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'un des systèmes réalisés.
3. Etablir la relation qui existe entre la concentration molaire de l'acide fort et le pH.

II-2 Interprétation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

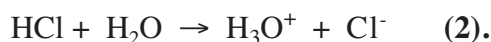
C (mol.L ⁻¹)	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-4}
pH _{mesuré}	2,30	2,70	4,00

Les équations chimiques à considérer sont :

- a) l'ionisation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



- b) la réaction entre l'eau et le chlorure d'hydrogène est considérée comme une réaction pratiquement totale car le chlorure d'hydrogène est un acide fort :



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		HCl + H ₂ O → Cl ⁻ + H ₃ O ⁺		
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)		
Etat initial	0	C	Excès	0 10 ^{-$\frac{pK_e}{2}$}
Etat final	y _f	C - y _f	Excès	y _f 10 ^{-pH}

Les ions hydronium étant issus de la réaction (1) d'ionisation propre de l'eau et de la réaction (2) du chlorure d'hydrogène avec l'eau, on a donc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

Comme la réaction d'ionisation propre de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{OH}^-]_1$) alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

D'autre part, la réaction (2) de dissociation du chlorure d'hydrogène libère autant d'ions hydronium que d'ions chlorure, on a donc:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = [\text{Cl}^-] = y_f$$

D'où:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + y_f$$

Comme les ions hydroxyde proviennent uniquement de la réaction (1), on peut alors écrire tout simplement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + y_f$$

L'application de la loi d'action de masse pour l'équation chimique (1) permet d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

soit

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_e}$$

D'où:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{pH - pK_e} + y_f$$

L'acide étant fort, on a donc : y_f = C.

En conséquence :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{pH - pK_e} + C$$

$$C = [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{pH - pK_e} = 10^{-pH} - 10^{pH - pK_e} \quad \text{(I)}$$

Calculons $10^{-\text{pH}}$ et $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ pour les solutions utilisées:

Concentration (mol.L⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
pH_{mesuré}	2,30	2,70	4,00
$10^{-\text{pH}}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
$10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	10^{-10}

D'après ces calculs, on constate que le terme $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ qui représente la molarité des ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, peut être considéré, pour les solutions envisagées, négligeable devant le terme $10^{-\text{pH}}$ qui représente la molarité des ions hydronium présents dans la solution.

D'une manière générale, pour pouvoir négliger x devant y il suffit d'admettre que : $\frac{x}{y} \leq 0,05$.

Appliquons cette approximation à la relation (I) précédente pour déterminer les valeurs du pH permettant de négliger $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ devant $10^{-\text{pH}}$ afin d'obtenir une relation plus simple.

$$\frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} \leq 0,05$$

Soit :

$$10^{2\text{pH}-\text{pK}_e} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

D'où :

$$2\text{pH} - \text{pK}_e \leq -2 + \log 5$$

Soit :

$$\text{pH} \leq 6,35$$

En conséquence, pour des solutions d'acides forts de concentration C et de pH inférieur à 6 environ, on a la relation :

$$C = 10^{-\text{pH}}$$

soit :

$$\text{pH} = -\log C.$$

Pour une solution d'acide fort, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, la relation entre le pH et la concentration C de l'acide est :

$$C = 10^{-\text{pH}} ; \text{ soit : } \text{pH} = -\log C.$$

Remarques

1. Le raisonnement est analogue pour tous les monoacides forts pour lesquels $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est inférieur à six.
2. Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est supérieur à six), les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'ionisation de l'eau ne sont plus négligeables devant ceux qui proviennent de la réaction (2); la relation précédente ($\text{pH} = -\log C$) n'est plus valable. Ce cas est évidemment hors programme.

III - pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UNE MONOBASE FORTE

III-1 Activité

Mesurer à l'aide d'un pH-mètre, le pH de quelques solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium de concentrations molaires respectives 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ (fig.3).

Consigner les résultats des mesures dans le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
pH _{mesuré}			



Figure 3. pH d'une solution d'hydroxyde de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dissociation de l'hydroxyde de sodium.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'un des systèmes réalisés.
3. Etablir la relation qui existe entre la concentration molaire de la base forte et le pH.

III-2 Interprétation

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
pH _{mesuré}	12,00	11,70	10,30

Les équations chimiques à considérer sont :

- a) l'ionisation propre de l'eau qui est une réaction limitée :



- b) La réaction entre l'eau et l'hydroxyde de sodium qui est considérée comme une réaction pratiquement totale car l'hydroxyde de sodium est une base forte :



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		NaOH \rightarrow Na ⁺ + OH ⁻		
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)		
Etat initial	0	C	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
Etat final	y _f	C - y _f	y _f	10^{pH-pK_e}

Les ions hydroxyde étant issus de la réaction de dissociation de l'eau (1) et de la réaction entre l'eau et l'hydroxyde de sodium (3), on a donc :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_3$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde et que les ions hydronium proviennent uniquement de la réaction (1), on a :

$$[\text{OH}^-]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

D'où:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} + [\text{OH}^-]_3$$

D'autre part, la réaction (3) libère autant d'ions hydroxyde que d'ions sodium, on a donc :

$$[\text{OH}^-]_3 = [\text{Na}^+] = y_f$$

D'où :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} + y_f$$

D'après l'expression du produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

On en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-pK_e}$$

En conséquence :

$$10^{\text{pH}-pK_e} = 10^{-\text{pH}} + y_f$$

La base étant forte, on a donc $y_f = C$.

D'où :

$$10^{\text{pH}-pK_e} = 10^{-\text{pH}} + C$$

Soit :

$$C = 10^{\text{pH}-pK_e} - 10^{-\text{pH}} \quad \text{(II)}$$

Calculons $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ et $10^{-\text{pH}}$ pour les solutions considérées :

Concentration (mol.L⁻¹)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
pH_{mesuré}	12,0	11,7	10,3
$10^{-\text{pH}}$	10^{-12}	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

D'après ces calculs, on constate que le terme $10^{-\text{pH}}$ qui représente la molarité des ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau, peut être considéré, pour les solutions envisagées, comme négligeable devant le terme $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ qui représente la molarité des ions hydroxyde présents dans la solution.

Appliquons cette approximation à la relation (II) précédente pour déterminer les valeurs du pH permettant de négliger $10^{-\text{pH}}$ devant $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ afin d'obtenir une relation plus simple.

Soit :

$$\frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}} \leq 0,05$$

D'où :

$$10^{\text{pK}_e - 2\text{pH}} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pK}_e - 2\text{pH} \leq -2 + \log 5$$

Soit :

$$\text{pH} \geq 7,65 .$$

En conséquence, pour des solutions de bases fortes de concentration C et de pH supérieur à 8, on a la relation :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$$

soit :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C .$$

Pour une solution de base forte, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau, la relation entre le pH et la concentration C de la base est :

$$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} ; \text{ soit : } \text{pH} = \text{pK}_e + \log C .$$

Remarques

- Le raisonnement est analogue pour toutes les monobases fortes pour lesquelles $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est supérieur à huit.
- Dans le cas où la solution est extrêmement diluée ($C < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH est inférieur à huit), les ions H_3O^+ et les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau ne sont plus négligeables devant ceux issus de l'ionisation de la base et la relation précédente ($\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$) n'est plus valable. Ce cas est évidemment hors programme.

IV- pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UN MONOACIDE FAIBLE

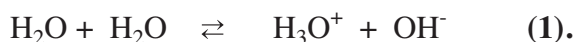
IV-1 Activité

1. En utilisant la même démarche que dans les paragraphes précédents, établir la relation qui existe entre la concentration molaire C de l'acide éthanoïque et le pH.
2. Appliquer la relation trouvée pour calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et vérifier la valeur trouvée à celle donnée par l'expérience.

IV-2 Interprétation

Pour la solution d'acide éthanoïque, les équations chimiques à considérer sont :

- a) la dissociation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



- b) La réaction entre l'eau et l'acide éthanoïque qui est une réaction limitée car l'acide est faible:



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})			
initial	0	C	excès	0	$10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
final	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	$10^{-\text{pH}}$

Les ions hydronium étant issus de la réaction de dissociation de l'eau (1) et de la réaction entre l'eau et l'acide éthanoïque (4), on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_4$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{OH}^-]_1$) alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_4.$$

Les ions hydroxyde étant issus uniquement de la réaction (1), on peut alors écrire tout simplement :



D'autre part, la réaction (4) de dissociation de l'acide éthanóique libère autant d'ions hydronium que d'ions éthanóate, on a donc :



d'où :



D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction d'ionisation propre de l'eau, on trouve :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + y_f .$$

L'acide étant faible, on a donc $y_f = \tau_f \cdot C$; où τ_f est l'avancement final de la réaction d'ionisation de l'acide dans l'eau. En conséquence :

$$10^{-\text{pH}} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} + \tau_f \cdot C = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} + \tau_f \cdot C \quad \text{(III)}$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (4) on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

Soit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (\tau_f \cdot C)}{(C - \tau_f \cdot C)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (\tau_f \cdot C)}{C(1 - \tau_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \tau_f}{1 - \tau_f}$$

Pour des solutions d'acides faiblement ionisés et telles que τ_f est négligeable devant 1 ($\tau_f < 0,05$) la relation précédente devient :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot \tau_f ;$$

donc :

$$\tau_f = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_a}$$

En portant l'expression de τ_f dans (III), on obtient:

$$10^{-\text{pH}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e} + C \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} \quad (\text{IV})$$

Pour les solutions de $\text{pH} < 6$, on peut négliger le terme $10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$, qui représente les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, devant $10^{-\text{pH}}$ alors la relation (IV) devient :

$$10^{-\text{pH}} = C \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} .$$

En conséquence, on a la relation :

$$C = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\text{pH}-\text{pK}_a}} = 10^{-2\text{pH} + \text{pK}_a}$$

soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) \quad (\text{V}).$$

Pour une solution d'acide faible, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau et lorsque l'acide est faiblement ionisé, la relation entre le pH et la concentration C de l'acide est : $C = 10^{-2\text{pH} + \text{pK}_a}$; soit : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.

Appliquons cette relation à la solution proposée dans l'activité:

Pour la solution d'acide éthanoïque 10^{-2} M, le pH est égal à :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = \frac{1}{2} (4,75 + 2) = 3,37.$$

L'expérience donne un pH de 3,40 (fig.4), la valeur trouvée rejoint approximativement la valeur calculée.



Figure 4. Mesure du pH de la solution d'acide éthanoïque 10^{-2} M.

Exercice d'entraînement

Énoncé

Déterminer la concentration d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl sachant que son pH égal à 5,6 et que le pK_a du couple acide/base correspondant vaut 9,25.

Solution

La réaction de dissolution et de dissociation ionique du chlorure d'ammonium NH_4Cl est une réaction totale. L'équation chimique correspondante est :



Or l'ion chlorure Cl^- est une base inerte et l'ion ammonium NH_4^+ , acide conjugué de l'ammoniac NH_3 , est un acide faible. On a donc :



Le milieu réactionnel est aussi le siège de la réaction d'ionisation propre de l'eau :



La concentration des ions hydronium est :

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_5 = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]_5.$$

Pour les solutions de $\text{pH} < 6$ on peut négliger les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux libérés par l'acide faible NH_4^+ .

D'où :

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_5 = [\text{NH}_3].$$

D'après le tableau descriptif d'évolution du système :

Equation chimique		$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})			
initial	0	C	excès	0	$10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
final	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	$10^{-\text{pH}}$

On peut noter que : $10^{-\text{pH}} = y_f$.

Comme l'acide est faible : $y_f = \tau_f \cdot C$;

d'où :

$$10^{-\text{pH}} = \tau_f \cdot C = [\text{NH}_3] \quad (\text{VI}).$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (5) des ions ammonium avec l'eau on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (\tau_f \cdot C)}{(C - \tau_f \cdot C)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (\tau_f \cdot C)}{C(1 - \tau_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \tau_f}{1 - \tau_f}$$

$$(1 - \tau_f) K_a = \tau_f [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \quad \text{(VII)}$$

$$\text{soit : } \tau_f = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{p}K_a} + 10^{-\text{pH}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} = \frac{1}{1 + 10^{9,25 - 5,6}} = \frac{1}{1 + 10^{3,65}} = 2,24 \cdot 10^{-4}$$

Le taux d'avancement final τ_f est très petit devant 1, l'équation (VII) peut être écrite d'une manière plus simple:

$$K_a = \tau_f [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

soit :

$$\tau_f \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

En remplaçant τ_f par sa valeur dans l'équation (VI), on obtient :

$$10^{-\text{pH}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} \cdot C$$

d'où :

$$C = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = 10^{-2 \text{pH} + \text{p}K_a}$$

Numériquement, on a :

$$C = 10^{-11,2 + 9,25} = 10^{-1,95} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

V - pH D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'UNE MONOBASE FAIBLE

V-1 Activité

Mesurer, à l'aide d'un pH-mètre, le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 et d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ de même concentration égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Retrouver ces valeurs de pH par le calcul.

V-2 Interprétation

Pour la solution aqueuse d'ammoniac, les équations chimiques à considérer sont :

a) la dissociation propre de l'eau qui est une réaction limitée:



b) La réaction entre l'eau et l'ammoniac est une réaction limitée car l'ammoniac est une base faible:



En utilisant l'avancement volumique de la réaction, le tableau descriptif d'évolution du système est:

Equation chimique		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
initial	0	C	excès	0	$10^{-\frac{\text{p}K_e}{2}}$
final	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	$10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$

Les ions hydroxyde étant issus de la réaction (1) d'ionisation propre de l'eau et de la réaction (6) entre l'eau et la base NH_3 , on a donc :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_6$$

Comme la réaction d'ionisation de l'eau libère autant d'ions hydronium que d'ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{OH}^-]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]$) alors :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]_6$$

D'autre part, la réaction (6) libère autant d'ions hydroxyde que d'ions ammonium, on a donc :

$$[\text{OH}^-]_6 = [\text{NH}_4^+]_6 = y_f$$

D'où :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + y_f$$

Les ions hydronium proviennent tous de l'ionisation de l'eau. D'après l'expression du produit ionique de l'eau: $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e$.

On en déduit :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$$

En conséquence :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}} + y_f = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$$

La base NH_3 étant faible, on a donc $y_f = \tau_f \cdot C$ où τ_f est le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau. En remplaçant y_f par sa valeur dans l'expression précédente on obtient :

$$10^{-\text{pH}} + \tau_f \cdot C = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} \quad \text{(VIII)}$$

D'après la loi d'action de masse appliquée à la réaction (6), on a :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{éq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{éq}} (\tau_f \cdot C)}{C(1-\tau_f)} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{éq}} \tau_f}{1-\tau_f} = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_e} \cdot \tau_f}{1-\tau_f}$$

Pour des solutions de bases faiblement ionisées, de taux d'avancement final τ_f petit devant 1 ($\tau_f < 0,05$), la relation précédente s'écrit plus simplement :

$$K_b = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} \cdot \tau_f ;$$

soit :

$$\tau_f = \frac{K_b}{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}}$$

Comme on a : $K_a \cdot K_b = K_e$, on en déduit :

$$\tau_f = \frac{\frac{k_e}{k_a}}{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}} = \frac{10^{\text{p}K_a - \text{p}K_e}}{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}} = 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}$$

En portant l'expression de τ_f dans (VIII) on obtient :

$$10^{-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}} \cdot C = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$$

Pour les solutions de pH supérieur à 8, on peut négliger $10^{-\text{pH}}$ devant $10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$.

La relation précédente devient :

$$10^{\text{p}K_a - \text{pH}} \cdot C = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$$

On obtient finalement :

$$C = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_e}}{10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} = 10^{2\text{pH}-\text{p}K_e - \text{p}K_a}$$

soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C)$$

Pour une solution de base faible, quand on pourra négliger les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau et lorsque la base est faiblement ionisée, la relation entre le pH et la concentration C de la base est :

$$C = 10^{2\text{pH}-\text{p}K_e-\text{p}K_a} ; \quad \text{soit : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C)$$

Appliquons cette relation aux solutions proposées dans l'activité :

Pour la solution d'ammoniac $5 \cdot 10^{-3}$ M, on a :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C) = \frac{1}{2} (14 + 9,25 - 3 + \log 5) = 10,47$$

Pour la solution d'éthanoate de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M, le pH calculé est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 4,75 - 3 + \log 5) = 8,22$$

L'expérience donne un pH de 10,50 pour la solution d'ammoniac et 8,25 pour la solution d'éthanoate de sodium ; les valeurs trouvées rejoignent approximativement les valeurs calculées.



Mesure du pH de la solution d'ammoniac $5 \cdot 10^{-3}$ M.



Mesure du pH de la solution d'éthanoate de sodium $5 \cdot 10^{-3}$ M.

FICHE EXPERIMENTALE

I- OBJECTIF

Etablir expérimentalement la relation entre le pH d'une solution d'un acide (ou d'une base) et la concentration C de l'acide (ou de la base).

II- PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

A partir d'une solution aqueuse (S_0) de chlorure d'hydrogène de concentration molaire $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ préparer, par dilutions successives, les solutions suivantes :

(S_1), (S_2), (S_3), (S_4), (S_5) et (S_6) de concentrations respectives $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_3 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_4 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_5 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_6 = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné mesurer le pH de chacune des solutions et consigner les résultats dans le tableau suivant :

Solution	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)	(S_5)	(S_6)
C (mol.L^{-1})	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
- log C	2	3	4	5	6	7	8
pH							

III- PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

1. Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$.
2. a) Délimiter l'intervalle de valeurs dans lequel le pH d'une solution de chlorure d'hydrogène est une fonction linéaire de $-\log C$.
b) En utilisant la courbe, déterminer dans cet intervalle l'expression : $\text{pH} = f(-\log C)$.

IV- 2^{ème} EXPERIENCE A REALISER

A partir d'une solution aqueuse (S'_0) d'acide éthanóique de concentration molaire $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ préparer, par dilutions successives, les solutions suivantes :

(S'_1), (S'_2), (S'_3), (S'_4), (S'_5) et (S'_6) de concentrations respectives $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_3 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_4 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_5 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_6 = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné mesurer le pH de chacune des solutions et consigner les résultats dans le tableau suivant :

Solution	(S'_0)	(S'_1)	(S'_2)	(S'_3)	(S'_4)	(S'_5)	(S'_6)
C (mol.L^{-1})	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
- log C	2	3	4	5	6	7	8
pH							

V- 2^{ème} TRAVAIL A EFFECTUER

1. Tracer, sur le même papier millimétré, la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$.
2. Délimiter l'intervalle de valeurs de C pour lequel le pH est une fonction affine de $-\log C$. Chercher, dans cet intervalle, l'expression : $\text{pH} = f(-\log C)$.
3. Les valeurs des coefficients directeurs des deux portions rectilignes des deux courbes obtenues sont-elles en accord avec les équations théoriques de calcul du pH pour un acide fort et pour un acide faible?

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On donne les constantes d'acidité des couples acide/base suivants:



Le pH d'une solution aqueuse de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ de concentration molaire C est égal à 8,1.

1. Chercher la concentration molaire C de la solution de benzoate de sodium.
2. Le pH d'une solution aqueuse de cyanure de sodium NaCN est-il supérieur ou inférieur à celui d'une solution de benzoate de sodium de même concentration ?

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution																								
<p>♦ Ecrire les équations chimiques d'ionisation propre de l'eau et de la réaction de l'eau avec la base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.</p> <p>♦ Montrer que τ_f est négligeable devant l'unité.</p>	<p>1. Les équations chimiques à considérer sont :</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad (1).$ <p>et</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \quad (2).$ $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}.$ <p>Dressons le tableau descriptif d'évolution du système :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Équation chimique</th> <th colspan="4">$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$</th> </tr> <tr> <th>État du système</th> <th>Avancement volumique</th> <th colspan="4">Concentration (mol.L^{-1})</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>initial</td> <td>0</td> <td>C</td> <td>Excès</td> <td>0</td> <td>$10^{-\text{p}K_e/2}$</td> </tr> <tr> <td>final</td> <td>y_f</td> <td>$C - y_f$</td> <td>Excès</td> <td>y_f</td> <td>$10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$</td> </tr> </tbody> </table> <p>Pour le couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ la constante d'acidité est :</p> $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (C - y_f)}{(y_f)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (1 - \tau_f) \cdot C}{(\tau_f C)}$ $= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} (1 - \tau_f)}{\tau_f}$ <p>Soit: $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + K_{a1}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{p}K_{a1}}} = \frac{10^{-8,1}}{10^{-8,1} + 10^{-4,2}} \approx 10^{-4}$</p> <p>est donc négligeable devant 1; d'où :</p> $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = C \cdot (1 - \tau_f) \approx C.$	Équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$				État du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})				initial	0	C	Excès	0	$10^{-\text{p}K_e/2}$	final	y_f	$C - y_f$	Excès	y_f	$10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$
Équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$																							
État du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L^{-1})																							
initial	0	C	Excès	0	$10^{-\text{p}K_e/2}$																				
final	y_f	$C - y_f$	Excès	y_f	$10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$																				

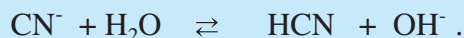
♦ Appliquer la relation entre le pH et la concentration C d'une monobase faiblement ionisée.

♦ Utiliser la relation : $10^a \cdot 10^b = 10^{a+b}$.

2. La dissolution du cyanure de potassium dans l'eau libère des ions sodium Na^+ et des ions cyanure CN^- selon la réaction :



L'ion sodium est un acide inerte et l'ion cyanure CN^- est une base faible qui réagit avec l'eau selon :



D'après l'expression qui permet de calculer la concentration C établie dans la première question on a :

- pour une solution de benzoate de sodium de concentration C_1 , le pH est tel que :

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_e + \text{pK}_{a1} + \log C_1)$$

- pour une solution de cyanure de sodium de concentration C_2 , le pH est tel que :

$$\text{pH}_2 = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_e + \text{pK}_{a2} + \log C_2)$$

Si $C_1 = C_2$:

$$2 \text{pH}_1 - \text{pK}_{a1} = 2 \text{pH}_2 - \text{pK}_{a2};$$

soit : $\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 2 \text{pH}_2 - 2 \text{pH}_1$.

Comme : $\text{pK}_{a2} > \text{pK}_{a1}$, alors $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$.

Or :

$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_1 + [\text{OH}^-]_2$. Comme le pH de la solution est supérieur à 8, donc $[\text{OH}^-]_1$ est négligeable devant $[\text{OH}^-]_2$.

D'où : $[\text{OH}^-]_2 = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$

En portant $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$ et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \approx C$

dans l'expression de K_{a1} , on obtient :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot C}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot C}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}$$

$$C = K_{a1} \cdot 10^{2\text{pH}-\text{pK}_e} = 6,5 \cdot 10^{-2,8} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

Le pH est une grandeur exprimée par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation :

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

- Pour une solution neutre: $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- Pour une solution acide: $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- une solution basique: $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$.
- Pour une solution d'acide ou de base, les relations suivantes permettent de calculer le pH si on connaît la concentration molaire C de la solution et réciproquement

Nature de la solution	Calcul du pH	Calcul de C (mol.L ⁻¹)	Validité des expressions
Acide fort	$\text{pH} = -\log C$	$C = 10^{-\text{pH}}$	$\text{pH} < 6$
Base forte	$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$	$C = 10^{\text{pH}-\text{pK}_e}$	$\text{pH} > 8$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$	$C = 10^{\text{pK}_a-2\text{pH}}$	$\text{pH} < 6$ pour les solutions acides faiblement ionisés.
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$	$C = 10^{2\text{pH}-\text{pK}_e-\text{pK}_a}$	$\text{pH} > 8$ pour les bases faiblement ionisées.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

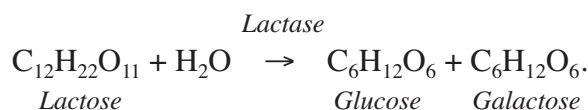
L'ACIDE LACTIQUE

Le lait recueilli après la traite, même réalisée dans des conditions d'hygiène satisfaisantes, contient toujours des microorganismes.

En raison de la température du lait, de sa teneur élevée en eau (87,5%), de ses éléments nutritifs et de son pH proche de la neutralité (6,6 à 6,8) de nombreuses bactéries y trouvent des conditions favorables à leur développement. Celui-ci ne commence que dans les 3 ou 4 heures qui suivent la traite lorsque le lait est maintenu à température ambiante.

Lorsque le lait est maintenu entre 20°C et 40°C, ce sont habituellement les bactéries mésophiles qui se multiplient. Parmi celles-ci les bactéries lactiques, en particulier celles du genre *Streptococcus*, constituent habituellement la flore naturelle majeure du lait.

Le lactose, principal sucre du lait (49 g.L⁻¹) est un substrat de fermentation pour les bactéries lactiques. En présence de lactase (lactate déshydrogénase), enzyme sécrétée par les bactéries lactiques, le lactose est hydrolysé en glucose et galactose :



Le glucose est ensuite transformé en acide pyruvique, par l'ensemble des réactions de la glycolyse dans la cellule alors que le galactose est excrété hors de la cellule. Enfin l'acide pyruvique est transformé en acide lactique : CH₃-CHOH-COOH.

Le lait s'acidifie par formation d'acide lactique (pK_a = 3,8). Lorsque le pH atteint 4,6, les caséines du lait précipitent ce qui entraîne la coagulation du lait.

Le maintien du lait au froid a essentiellement pour but d'arrêter le développement des microorganismes. Il ne peut ni améliorer la qualité initiale du lait ni entraîner la mort des bactéries. Dès que la température est abaissée au voisinage de 10°C la croissance de certains microorganismes est fortement ralentie. A la température de 4°C elle est arrêtée. C'est le cas des bactéries lactiques, responsables de l'acidification.

Questions

1. Ecrire l'équation chimique d'ionisation de l'acide lactique dans l'eau.
2. Déterminer la concentration de l'acide lactique dans le lait lorsqu'il coagule.
3. Quelles précaution faut-il prendre pour éviter la coagulation du lait ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Si la concentration en ion hydroxyde d'une solution aqueuse est égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, le pH de cette solution est :
 - a) égal à 4 ;
 - b) égal à 10 ;
 - c) supérieur à 10.
2. L'expression du pH d'une solution aqueuse de base faiblement ionisée de concentration C et de pH supérieure à 8 est :
 - a) $\text{pK}_e + \log C$;
 - b) $\frac{1}{2} (\text{pK}_b + \log C)$;
 - c) $\frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$.
3. L'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide faiblement ionisé de concentration C et de pH inférieure à 6 est :
 - a) $\text{pK}_a - \log C$;
 - b) $\frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C)$;
 - c) $\frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Pour une solution aqueuse d'acide fort on considère comme négligeable la concentration molaire de l'acide devant celle de sa base conjuguée.
2. Dans une solution de base forte de concentration molaire égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration molaire des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium.
3. Dans une solution d'acide faible de pH égal à 6,8 la concentration molaire des ions hydroxyde OH^- est négligeable devant celle des ions hydronium H_3O^+ .
4. La relation $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$ donnant le pH d'une solution aqueuse de base forte n'est pas toujours valable.
5. Pour une même concentration, la base la plus forte est celle qui a le pH le plus faible.
6. A même pH, l'acide le plus fort est celui qui a la concentration la plus faible.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Le pH d'une eau minérale est égal à 6,3.

Calculer les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- dans cette eau minérale.

Exercice n°2

La concentration molaire des ions hydronium d'un échantillon de sang est égale à $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la concentration molaire des ions hydroxyde OH^- dans cet échantillon.
2. Cet échantillon est-il acide, basique ou neutre ?

Exercice n°3

On donne à 8°C , $\text{pK}_e = 14,6$ et à 60°C , $\text{pK}_e = 13,0$.

1. Déterminer le pH de l'eau pure à 8°C . A cette température l'eau est-elle acide, basique ou neutre ?
2. A 60°C , le pH d'une solution aqueuse est égal à 6,8. Cette solution est-elle neutre, acide ou basique ?

Exercice n°4

En précisant les approximations utilisées, calculer à 25°C le pH des solutions aqueuses suivantes:

1. solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire égale à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°5

Le pK_a de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est égal à 4,8 et celui de l'acide hypochloreux HClO est égal à 7,5.

On considère deux solutions (S_1) d'acide éthanoïque et (S_2) d'acide hypochloreux de même concentration molaire. Le pH de (S_1) est égal à 2,87, le pH de (S_2) est égal à 4,25.

1. Calculer la concentration molaire initiale des deux solutions d'acide.
2. Calculer les taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.
3. Comparer la force des deux acides d'après:
 - a) les valeurs des constantes d'acidité;
 - b) les valeurs du taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.

Exercice n°6

On dissout du chlorure d'hydrogène gaz dans assez d'eau pour obtenir 200 cm^3 de solution. La mesure du pH donne $\text{pH} = 3,5$.

1. Calculer la concentration molaire de toutes les entités présentes autre que l'eau et la concentration molaire de la solution en chlorure d'hydrogène.
2. Déterminer la quantité de chlorure d'hydrogène dissoute.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°7

- On a préparé une solution d'acide monochloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ de pH égal à 2,1. Le couple acide monochloroéthanoïque/ion monochloroéthanoate ($\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$) est caractérisé par un pK_a égal à 2,9.
 - Calculer la concentration des entités chimiques autres que l'eau présentes dans cette solution.
 - Déduire des résultats précédents la concentration molaire initiale de cet acide.
 - Quel volume d'eau faut-il ajouter à 100 mL de la solution précédente pour obtenir une solution de pH égal à 2,9?
- Une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 3.
 - Montrer que l'acide éthanoïque est un acide faible.
 - Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- A 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 15 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration molaire $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH du mélange obtenu est égal à 4,7.
 - Calculer la concentration de chaque entité chimique présente dans la solution.
 - En déduire le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.
- Déterminer la constante d'équilibre relative à la réaction entre l'acide monochloroéthanoïque et l'ion éthanoate. Conclure.

Exercice n°8

On considère une solution aqueuse (S_{B_0}) d'une base faible B et une solution aqueuse (S_{A_0}) d'un acide faible AH de même concentration C_0 .

On prépare des solutions (S_i) et (S_j) en diluant respectivement (S_{B_0}) et (S_{A_0}) n fois.

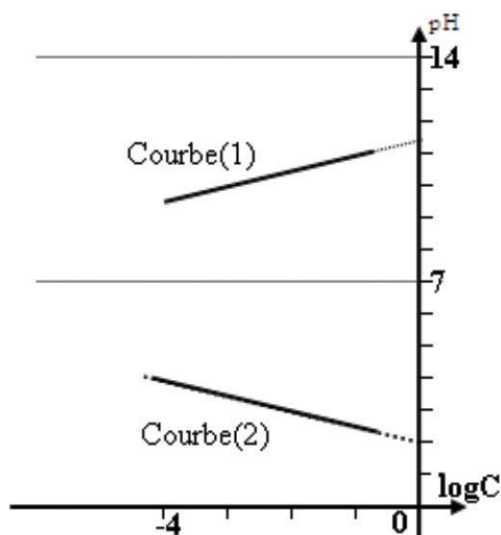
Les mesures du pH pour différentes concentrations C des solutions (S_i) et ceux de (S_j) ont permis d'obtenir le graphe ci-contre :

Soit pK_{a1} le pK_a du couple BH^+/B et pK_{a2} celui du couple AH/A^- .

On néglige les ions dus à l'ionisation propre de l'eau.

- Décrire le protocole expérimental qui permet de diluer n fois chacune des solutions précédentes.
- Montrer que l'expression du pH de AH lorsqu'il est faiblement ionisé est de la forme :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} - \log C).$$



b) Montrer que l'expression du pH de (B) lorsqu'elle est faiblement ionisée est de la forme :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a}_1} + \text{pK}_{\text{e}} + \log C).$$

c) Dédurre du graphe la valeur de pK_{a_1} et de pK_{a_2} . Comparer la force des acides et des bases des couples BH^+/B et AH/A^- .

3. Si on continue à diluer les solutions de B et de AH les courbes précédentes restent-elles vérifiées? Justifier.

Exercice n°9

On considère trois solutions aqueuses (S_1), (S_2) et (S_3) obtenues respectivement par dissolution des acides A_1 , A_2 et A_3 , toutes trois à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure, dans un ordre quelconque, du pH de ces trois solutions a donné les valeurs: 3,0, 3,6 et 6,1. La constante d'acidité du couple A_1/B_1 vaut $\text{K}_{\text{a}_1} = 6,3 \cdot 10^{-5}$; le pK_{a} du couple A_3/B_3 vaut $\text{pK}_{\text{a}_3} = 9,2$.

1. Calculer le pK_{a} du couple A_1/B_1 . A_1 est-il plus fort ou plus faible que A_3 ? Justifier.

2. Attribuer à chacune des solutions son pH. Justifier.

3. Que peut-on dire de la force de l'acide A_2 ? Justifier.

4. Classer les bases conjuguées B_1 , B_2 et B_3 de ces acides par basicité croissante.

Exercice n°10

On dispose de deux solutions:

- (S_1) : solution aqueuse d'un acide HA_1 de concentration C_1 et de $\text{pH}_1 = 3$;

- (S_2) : solution aqueuse d'un acide HA_2 de concentration C_2 et de $\text{pH}_2 = 4$.

L'une des concentrations est 100 fois plus grande que l'autre. On dilue 100 fois ces deux solutions et on mesure de nouveau le pH, on trouve : $\text{pH}_1' = \text{pH}_2' = 5$.

1. Donner l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort en fonction de sa concentration C en précisant la ou les approximations utilisées.

2. Donner l'expression du pH d'une solution d'acide faible en fonction de sa concentration C et de son pK_{a} en précisant les approximations utilisées.

3. Calculer C_1 et C_2 .

4. Déterminer la constante d'acidité de l'acide faible.

Exercice n°11

En 1865 Pasteur établit scientifiquement le processus de fabrication du vinaigre : une bactérie fixe l'oxygène de l'air sur l'alcool et le transforme en acide. Le vinaigre provient d'une double fermentation naturelle :

- Fermentation alcoolique : des sucres sont transformés en alcool.

- Fermentation acétique : l'alcool est transformé en acide éthanoïque.

Pour qu'une fermentation acétique ait lieu, trois conditions sont nécessaires :

- présence d'une bactérie appelée Acétobacter acéti ;

- présence d'oxygène utilisé par la bactérie pour la transformation de l'alcool ;

- température comprise entre 25 et 30°C.

Ce procédé de transformation est le procédé naturel, il est long et il est dit "à l'ancienne". Il subsiste encore de nos jours, mais il est de plus en plus rare. Depuis, le procédé de fabrication du vinaigre a évolué, le vinaigre est presque toujours fabriqué de manière industrielle : on injecte l'oxygène directement dans les cuves d'alcool.

Le vinaigre ne contient pas de protéines, pas de matières grasses, pas de vitamines, peu de glucides, il est très peu calorique. Il a de multiples usages : Il sert de condiment, il permet d'élaborer vinaigrettes, mayonnaises et moutarde. Il empêche l'oxydation des fruits et légumes et il prolonge la durée de vie des aliments. Le vinaigre donne aux plats une saveur aigre-douce. Contrairement à une idée reçue, le degré indiqué sur une bouteille de vinaigre n'est pas son degré d'alcool mais le taux d'acidité du vinaigre en question. Une bouteille de vinaigre à 5° signifie qu'elle contient 5 g d'acide éthanóique pour 100 g de vinaigre environ 100 mL.

1. Ecrire l'équation chimique d'oxydation ménagée de l'alcool qui aboutit à l'acide éthanóique.
2. a) Ecrire l'équation chimique d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau.
b) Calculer le pH du vinaigre à 5°.
3. Décrire le protocole expérimental à suivre pour préparer 250 mL de vinaigre à 2°.

Données : $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.