

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

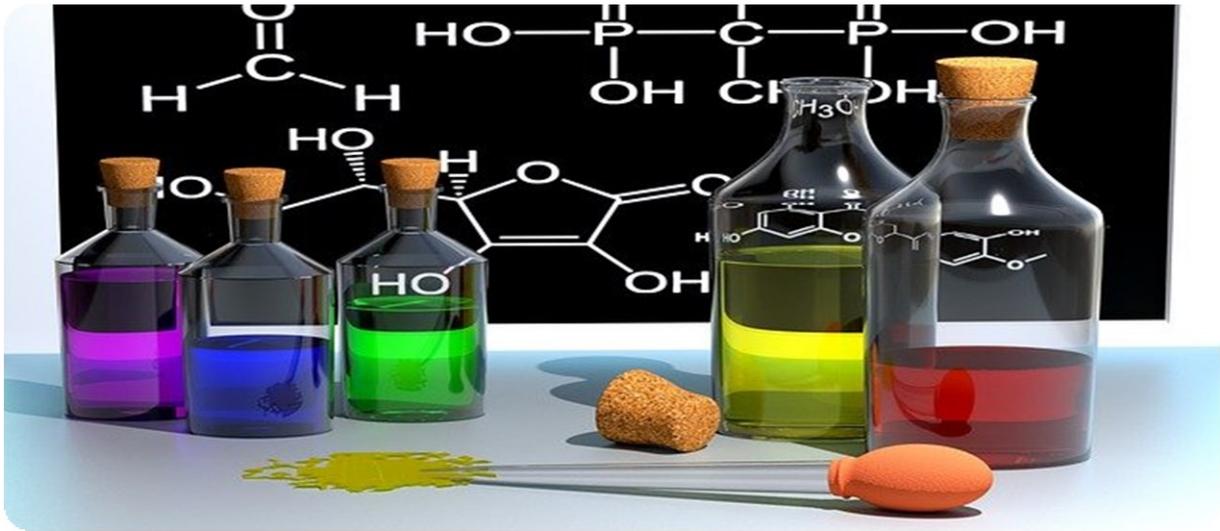


Université A.Mira de Bejaia

جامعة عبد الرحمان ميرة- بجاية

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédé

Cours de Chimie des Solutions



2^{ème} année Génie des Procédés Parcours Ingénieur d'état (spécifique aux bacheliers TM)

Préparé par

Dr SELLAMI Ferhat

Maitre de conférences à l'Université de Bejaia

Année Universitaire

2024-2025

Avant-propos

Ce cours est destiné aux étudiants de deuxième année génie des procédés parcours ingénieur d'état (spécifique aux bacheliers TM). Son usage est évidemment possible pour les étudiants de chimie, biologie du cycle LMD. L'objectif de cet enseignement est de donner à l'étudiant les notions de base relatives à la chimie des solutions. C'est un enseignement qui a essentiellement pour but de familiariser l'étudiant avec les raisonnements de la chimie en solution afin de pouvoir par la suite prévoir les réactions chimiques dans un but analytique. A la fin de ce cours, l'étudiant sera capable de comprendre la notion d'électrolyte et de conductivité d'une solution, Savoir calculer le pH d'une solution aqueuse, comprendre la notion d'oxydant et de réducteur et prévoir les réactions d'oxydoréduction.

Préalablement, l'étudiant doit avoir des notions de base de chimie générale, et le cours est réparti en cinq chapitres :

Chapitre 1 : Les solutions ; dans ce premier chapitre, nous allons aborder des généralités sur les solutions, il s'agit en fait de Définitions : Les concentrations : molarité, normalité, molalité, titre, fraction molaire et massique, activité etc . Conductimétrie : mobilité des ions, électrolytes (forts, faibles), conductivité (spécifiques et molaires), cellule conductimétrique, loi de Kohlrausch, dosage conductimétrique.

Dans le **Chapitre 2 : Acides-Bases**, nous allons voir les équilibres acido-basiques en solution aqueuse : échelle d'acidité, constante d'acidité (K_a , pK_a), loi de dilution (Oswald), calcul de pH (solutions simples, mélanges, salines, solutions tampons, solutions ampholytes), prévisions de réaction, dosages acido-basiques (polyacides et polybases) et les indicateurs colorés

Le **Chapitre 3** est consacré à l'**Oxydo-réduction** ; Définition, Oxydant, réducteur, Réactions Redox, Etat et nombre d'oxydation, Equilibrage des réactions rédox, Piles électrochimiques, Aspect thermodynamique, Les électrodes.

Des définitions, Représentation graphique, Effet d'ions commun, Influence du pH sur la solubilité (cas des hydroxydes), Influence du potentiel sur la solubilité, Influence de la complexation sur la solubilité seront traité dans le **Chapitre 4 : Solubilité.**

Enfin, le **Chapitre 5** concernera **Les complexes** ; Définition, Nomenclature des complexes, Formation des complexes, Stabilité des complexes, Effet du pH sur les complexes, Effet du potentiel sur les complexes, Quelques domaines d'application des complexes.

Un mot aux étudiants

On considère souvent la chimie comme plus difficile que la plus part des autres matières, certains raisons expliquent cette perception. Premièrement, la chimie possède un vocabulaire très spécialisé. Au début, étudier la chimie est comme apprendre une nouvelle langue. Par ailleurs, certains des concepts abordés sont abstraits. Néanmoins, si vous faites preuve d'assiduité, vous parviendrez à réussir ce cours, et même à l'apprécier. Voici quelques suggestions pour vous aider à prendre de bonne habitudes d'études et à maîtriser la matière enseigné dans ce cours.

- Assistez régulièrement à vos cours et prenez minutieusement des notes.
- Si possible, révisez toujours le jour même la matière que vous avez vue dans un cours.
- Réfléchissez en faisant preuve de d'esprit critique. Demandez-vous si vous comprenez vraiment le sens de chaque terme et l'utilisation de chaque équation. Une bonne façon de vérifier votre compréhension consiste à d'expliquer un concept à un camarade de classe ou à autre personne
- N'hésitez pas à demander de l'aide à votre enseignant.
- Avant de vous plonger dans un chapitre, lisez le plan, du chapitre ainsi que les objectifs d'apprentissage afin de vous faire une idée des sujets importants qui y seront abordées.
- Une étude attentive des exemples résolus dans chaque chapitre améliorera votre capacité à analyser des problèmes et à effectuer correctement les calculs nécessaires pour les résoudre. Prenez également le temps d'effectuer les exercices qui suivent chaque exemple afin de vous assurer de comprendre comment résoudre les types de problèmes illustrés dans chacun.

Chapitre I : Les solutions

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons voir quelques généralités sur les solutions, à commencer par des définitions, l'expression des concentrations, la conductivité, dosage conductimétrique, etc..

Quand Svante August Arrhenius (1859-1927) soutint sa thèse de doctorat à l'Université de d'Uppsala (en suède), il obtint la plus basse note possible. Cette évaluation ne lui permit pas d'obtenir un poste d'enseignement et il en fut très déçu. Or, c'est ce même travail de recherche qui lui valut quelques années plus tard, en 1903, le prix Nobel de chimie.

Dans sa thèse, Arrhenius proposait une théorie ionique pour expliquer les propriétés des solutions d'électrolytes. Il fut le premier à suggérer que la conductibilité électrique de solutions d'acides, de bases ou de sels serait due au fait que ces solutés existeraient partiellement ou complètement sous formes d'ions porteurs de charges négatives et positives dans l'eau, plutôt que sous la forme de molécules neutres. Cette hypothèse est maintenant un fait bien reconnu, mais à l'époque d'Arrhenius, certains chimistes et physiciens trouvèrent ridicule l'idée de charges électriques séparées dans les solutions. Le concept de dissociation électrolytique s'accordait facilement avec la découverte, faite au début de XX^e siècle, des électrons et de leur rôle dans la liaison chimique.

Beaucoup de phénomènes physiques, de réactions chimiques et presque tous les processus biologiques se déroulent en solution, par exemple, dans l'air ou dans l'eau. Ce chapitre aborde les propriétés des solutions en générale, puis les propriétés des solutions aqueuses.

I.2. Définition et nature des solutions

Une **solution** est un mélange homogène de deux substances ou plus. La substance dispersée, généralement présente en moins grande quantité, s'appelle **soluté**, tandis que la substance dispersante est le **solvant**. Comme cette définition ne pose aucune restriction sur la nature des substances en jeu, on distingue six types de solutions caractérisé par les états originaux (solide, liquide ou gazeux) des substances qui les composent. Le tableau 1.1 donne des exemples de chacun. Le présent chapitre s'attardera en particulier sur les solutions qui mettent en jeu au moins un liquide.

Tableau I.1. Type de solutions

Etat de la solution résultante	Soluté	Solvant	Exemple
Gazeux	Gaz	Gaz	Air
Liquide	Gaz	Liquide	Boisson gazeuse (CO₂ dans l'eau)
	Liquide	Liquide	Ethanol dans l'eau
	Solide	Liquide	NaCl dans l'eau
Solide	Gaz	Solide	H ₂ gazeux dans du palladium
	Solide	Solide	Laiton (Cu/Zn), soudure (Sn/Pb)

On parle d'une solution aqueuse lorsque le solvant est de l'eau. Ceci est particulièrement le cas des solutions dans tous les systèmes vivants.

I.3. La solution saturée et la cristallisation

On peut également classer les solutions selon leur capacité à dissoudre une quantité plus ou moins grande de soluté.

Une solution qui contient la quantité maximale de soluté dans une quantité donnée de solvant à une température donnée est appelé solution **saturée**.

Avant que le point de saturation soit atteint on parle de solution **instaurée**, c'est à dire quelle contient moins de soluté qu'elle pourrait en dissoudre.

Enfin une solution **sursaturée** contient plus de soluté qu'une solution saturée. Ce dernier type de solution est instable, par exemple dans le cas d'un soluté solide et d'un solvant liquide, toute variation de température (ou de composition) d'une solution sursaturé provoque la cristallisation d'une certain quantité de soluté.

Bien que la précipitation et la cristallisation décrivent toutes les deux la séparation d'une substance solide d'une solution sursaturée, les solides obtenus dans chaque cas n'ont pas la même apparence. Un précipité est constitué de petites particules de forme mal définies, tandis qu'un cristal peut être gros est de forme définie (voir la figure I.14).

Dans une solution d'acétate de sodium sursaturée (à gauche de la figure I.1.), il se forme rapidement des cristaux d'acétate de sodium après ensemencement par l'addition d'un petit cristal.



Figure I.1. Crystallisation

I.4. Expressions de la proportion du soluté

L'étude quantitative d'une solution demande que l'on connaisse sa composition, c'est-à-dire la proportion de soluté et de solvant qui la constitue. Les chimistes utilisent différents modes d'expression de composition quantitative, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients. Le pourcentage massique, la fraction molaire, la concentration molaire volumique et la molalité sont des types d'expressions assez courant de la compositions quantitative des solutions, certains étant plus adapté au travail en laboratoire et d'autres au domaine industriel, médical ou alimentaire, l'essentiel est de comprendre que toutes ces formes d'expressions traduisent le rapport entre le soluté, le solvant et la solution.

I.4.1. Concentration massique volumique (C_m) ou titre pondéral (T_p)

Elle correspond à la quantité de matière (en gramme) de soluté dissous dans volume de solution

$$T_p = \frac{m}{v}$$

Avec :

T_p en g/L

m : masse de soluté en g

v : volume de la solution en L.

I.4.2. Concentration molaire volumique (C_M) ou molarité (M)

Elle correspond à la quantité de matière (en mol) de soluté dissous dans volume de solution

$$C_M = \frac{n}{v}$$

Avec :

C_M en mol/L

n : nombre de mol de soluté en mol

v : volume de la solution en L.

Il existe une relation entre la concentration molaire et la concentration massique

$$C_M = \frac{cm}{M}$$

M étant la masse molaire du soluté en g/mol

I.4.3. La molalité

Elle correspond à la quantité de matière (en moles) de soluté contenue dans un kg de solvant

$$M = \frac{n}{\text{masse du solvant en Kg}}$$

M en mol/Kg

n : nombre de mol de soluté en mol

m : masse du solvant en Kg

I.4.4. La Normalité (N) ou concentration normale (C_N)

La normalité ou concentration équivalente d'une solution est le nombre d'équivalent gramme de soluté dissous dans 1 Litre de solution.

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent gramme de soluté } N_{eq}}{\text{volume de la solution (v)}}$$

N en équivalent gramme par litre de solution

N_{eq} : nombre d'équivalent gramme de soluté en éq g

v : volume de la solution en L.

On peut également écrire la normalité sous la forme $N = C_M \cdot Z$

$$\text{On a } N = \frac{N_{eq}}{v} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{et } N_{eq} = \frac{m}{\text{Eq gramme}} \dots\dots\dots(2) \text{ avec Eq}_{\text{gramme}} \text{ est l'équivalent gramme}$$

$$\text{Eq}_{\text{gramme}} = \frac{M}{Z} \dots\dots\dots(3) \quad \text{avec } M : \text{mase molaire du soluté}$$

$$\text{On remplace (3) dans (2) on aura } N_{eq} = \frac{m}{M/Z} \text{ ou alors } N_{eq} = \frac{m \cdot Z}{M} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{Finalement on remplace (4) dans (1) et on aura } N = \frac{m \cdot Z / M}{v} = \frac{m \cdot Z}{M \cdot v}$$

$$\text{On sait que } \frac{m}{M} = n \text{ et } \frac{n}{v} = C_M \text{ donc } N = C_M \cdot Z$$

Signification de Z

1-Dans le cas d'un acide: Z est le nombre de protons H⁺ mis en jeu.

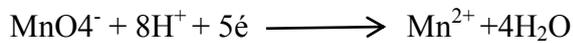
Exemple: HCl (H^+, Cl^- , $Z=1$); H_2SO_4 ($2H^+, SO_4^{2-}$, $Z=2$); H_3PO_4 ($3H^+, PO_4^{3-}$, $Z=3$)

2-Dans le cas d'une base: Z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.

Exemple: NaOH (Na^+, OH^- , $Z=1$), $Ca(OH)_2$ ($Ca^{2+}, 2OH^-$, $Z=2$)

3-Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction; Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple: soit la réaction de réduction de MnO_4^-



D'après la réaction, pour MnO_4^- et Mn^{2+} , $Z=5$.

I.4.5. Fraction massique

Soit m_i la masse d'un constituant i de la solution. La **fraction massique** w_i de ce constituant s'exprime par le rapport de sa masse à la masse totale m de la solution :

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} \text{ avec } \sum w_i = 1$$

m_i et m sont exprimées dans la même unité de masse. w_i est donc sans dimension. En pratique, on utilise surtout le **pourcentage en masse** : $P (\%) = w_i \times 100$

I.4.6. Fraction molaire

Soit n_i la quantité de matière d'un constituant i quelconque de la solution. La **fraction molaire** x_i de ce constituant s'exprime par le rapport de n_i à la quantité de matière totale n_t (nombre total de moles) :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ avec } \sum x_i = 1$$

n_i et n_t sont exprimées en mol. x_i est sans dimension

I.4.7. Les parties par million (ppm) et les parties par milliard (ppb)

Lorsque les solutions sont très diluées, par exemple dans le cas de la présence de mercure dans l'eau des lacs, il arrive fréquemment que les proportions soient exprimées **en parties par million (ppm), en partie par milliard (ppb) ou même en partie par billion (ppt)**. Ces expressions sont devenues nécessaires pour exprimer de très petites quantités d'une espèce chimique dans une solution, détectées par des appareils de plus en plus sophistiqués. Il s'agit en fait, d'une proportion au même titre qu'une fraction et non d'une mesure, 1ppm désignant une partie par million ou un millionième.

Dès lors, on a l'équivalence :

$$1 \text{ ppm} = \frac{\text{une particule de soluté}}{\text{un million de particules de solution}} = \frac{1 \text{ volume de soluté}}{10^6 \text{ volumes de solution}} = \frac{1 \text{ masse de soluté}}{10^6 \text{ masses de solution}}$$

Dans le cas d'une partie par milliard, ou ppb, on a:

$$1 \text{ ppb} = \frac{\text{une particule de soluté}}{\text{un milliard de particules de solution}} = \frac{1 \text{ volume de soluté}}{10^9 \text{ volumes de solution}} = \frac{1 \text{ masse de soluté}}{10^9 \text{ masses de solution}}$$

Enfin, pour une partie par billion, ou ppt, on a :

$$1 \text{ ppt} = \frac{\text{une particule de soluté}}{\text{un billion de particules de solution}} = \frac{1 \text{ volume de soluté}}{10^{12} \text{ volumes de solution}} = \frac{1 \text{ masse de soluté}}{10^{12} \text{ masses de solution}}$$

Le tableau I.2 résume les différents modes d'expressions de la composition quantitative des solutions les plus utilisées en chimie.

1.4.8. La densité de la solution

La densité d'une solution d est un nombre sans unité permettant de comparer la masse d'un volume de solution à la masse du même volume de solvant.

$$d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$$

C'est une grandeur sans dimension. Dans le cas d'une solution aqueuse, la masse volumique de l'eau est 1 g/cm^3 .

Tableau I.2. Différents mode d'expressions de la concentration

Grandeur	Symbole	Définition	Unité
Concentration massique volumique ou titre pondéral	C_m ou T_p	$\frac{\text{masse du soluté}}{\text{Volume de la solution}}$	g/L, Kg/m ³
Concentration molaire volumique ou molarité	C_M	$\frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{Volume de la solution}}$	mol/L
Molalité	M	$\frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{masse du solvant}}$	Mol/Kg
Concentration normale ou Normalité	N	$\frac{\text{nombre d'équivalent gramme de soluté}}{\text{volume de la solution}}$	Mol/L
Fraction massique	w_i	$\frac{\text{masse du soluté}}{\text{masse totale de mla solution}}$	/
Fraction molaire	x_i	$\frac{\text{nombre de moles du soluté}}{\text{nombre de moles totale de la solution}}$	/
Partie par million	ppm	$\frac{\text{nombre de partie de soluté}}{10^6 \text{ partie de solution}}$	/

Partie par milliard	ppb	$\frac{\text{nombre de partie de soluté}}{10^9 \text{ partie de solution}}$	/
Partie par billion	ppt	$\frac{\text{nombre de partie de soluté}}{10^{12} \text{ partie de solution}}$	/
Densité	d	$\frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$	/

I.5. Préparation des solutions

La préparation des solutions peut se faire de deux manières différentes ; soit par mise en solution d'un soluté solide ou liquide ou alors par dilution d'une solution mère.

I.5.1. Par mise en solution d'un soluté

Pour préparer une solution d'une concentration molaire volumique ou massique volumique donnée, il faut peser le soluté de façon exacte et le transférer dans un ballon volumétrique (*voir la figure I.2*). Après dissolution complète du solide, avec une petite quantité de solvant, on amène le volume au trait de jauge. Connaissant le volume de la solution (qui correspond au volume du ballon) et la quantité (en moles) ou en gramme de composé dissous, on peut calculer la concentration molaire ou massique de la solution. Dans cette méthode de préparation d'une solution, il n'est pas nécessaire de connaître le volume exact d'eau qu'il a fallu ajouter étant donné que le volume final de la solution est connu : c'est le volume indiqué sur le ballon volumétrique.

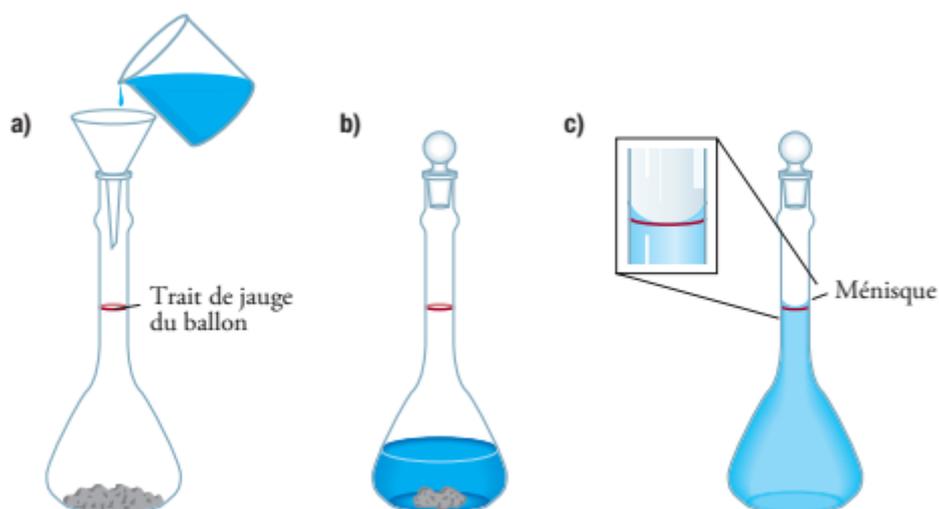


Figure I.2. Méthode de préparation d'une solution de concentration donnée

- a) On place une quantité connue d'un soluté solide dans un ballon volumétrique, puis on y ajoute un peu de solvant.
 b) On agite lentement le ballon pour dissoudre le solide.
 c) On remplit le ballon de solvant

I.5.2. Par dilution d'une solution mère

Pour des raisons de commodité de transport et d'entreposage, les solutions sont habituellement disponibles sous forme très concentrée. Bien souvent, il faudra les diluer avant de les utiliser en laboratoire. Le procédé consistant à diminuer la concentration d'une solution s'appelle ***dilution***.

En effectuant une dilution, il faut se rappeler que l'ajout de solvant à une quantité donnée de la solution concentrée (appelée aussi «solution mère » ou «solution stock ») en diminue la concentration sans modifier le nombre de moles de soluté (voir la figure I.3). C'est donc dire que:

$$\underline{\underline{\text{moles de soluté avant dilution} = \text{moles de soluté après dilution}}}$$

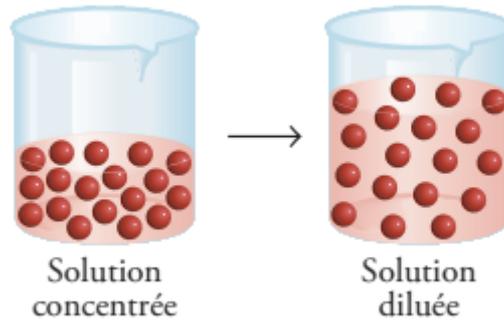


Figure I.3. Dilution d'une solution

La dilution d'une solution ne change pas le nombre total de moles de soluté présentes. Ici, le nombre total de particules demeure 18.

Puisque la concentration molaire est définie par le nombre de moles de soluté dans un litre de solution, on peut dire que le nombre de moles de soluté est donné par:

$$C_0 V_0 = C_f V_f$$

$C_0 V_0$: moles de soluté avant la dilution et $C_f V_f$: moles de soluté après la dilution où C_0 et C_f sont les concentrations molaires initiale et finale de la solution et V_0 et V_f sont les volumes initial et final de la solution, respectivement. Bien sûr, les unités de V_0 et V_f doivent être les mêmes (millilitres ou litres). Afin de vérifier si les résultats sont plausibles, on doit s'assurer que $C_0 > C_f$ et que $V_f > V_0$.

Remarque : Il est possible d'utiliser des unités de concentration autres que les moles par litre (mol/L) dans cette équation, pour autant que les unités soient les mêmes de chaque côté .

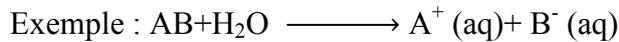
I.6. Les électrolytes

Dans le cas des *solutions aqueuses*, c'est-à-dire des solutions dans lesquelles le solvant est l'eau, les solutés peuvent être classés en deux catégories : les électrolytes et les non-électrolytes. Un **électrolyte** est une substance qui, une fois dissoute dans l'eau, forme une solution conductrice d'électricité ; un **non-électrolyte**, par contre, forme dans l'eau une solution qui n'est pas conductrice d'électricité. Autrement dit, Un électrolyte est un soluté qui par dissolution dans l'eau donne des ions : **Anions** et **Cations**.

Il existe (02) deux types d'électrolytes : les électrolytes forts et les électrolytes faibles.

Les électrolytes forts :

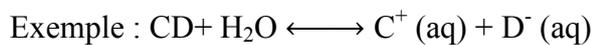
Les électrolytes forts sont des solutés pour lesquels l'ionisation dissociation par le solvant eau est **totale**.



Cette catégorie de composés est représentée par les sels de métaux monovalents (NaCl, KCl, LiCl.....) et les acides et bases (HCl, HClO₄, HNO₃, NaOH, KOH.....)

Les électrolytes faibles :

Les électrolytes faibles sont des solutés partiellement dissociés par le solvant eau par suite d'une réaction inverse.



Dans cette catégorie on trouve des sels polyvalents (CuSO₄....) et certains acides et bases CH₃COOH, H₂CO₃, NH₄OH.

Remarque :

S'il n'ya pas de dissociation le milieu est non électrolyte. Exemples : le sucre et l'alcool

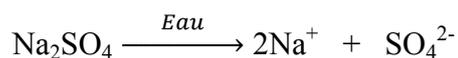
L'électroneutralité des solutions:

Une solution est électriquement neutre, si la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.

$$\sum Z_{\text{cations}} \cdot [\text{Cations}] = \sum Z_{\text{anions}} \cdot [\text{Anions}]$$

[Cations] et [Anions] désigne respectivement la concentration molaire (mol/L) de chaque cations et anions présent dans la solution. Z et le nombre de charges (+ ou -) de l'anions ou du cation.

Exemple : Vérifions la neutralité d'une solution Na₂SO₄ de concentration 0.2M.



t=0 0.2mol 0mol 0mol

t=t_f 0mol 2*0.2mols 0.2mols

Donc [Na⁺] = 0.4 M et [SO₄²⁻] = 0.2M

Application de la loi

$$\sum Z_{cations} \cdot [Cations] = 1 * 0.4M = 0.4M$$

$$\sum Z_{anions} \cdot [Anions] = 2 * 0.2 = 0.4M$$

Donc la relation $\sum Z_{cations} \cdot [Cations] = \sum Z_{anions} \cdot [Anions]$ est vérifiée et la solution Na_2SO_4 de concentration 0.2M est bien neutre.

I.7. force ionique d'une solution

Plutôt que la concentration d'un sel en solution, c'est la force ionique qui est déterminante pour beaucoup de phénomènes d'association en solution tels, la complexation, le micellisation etc....

En effet, la force ionique est la grandeur qui permet d'apprécier, autrement dit, de quantifier l'encombrement ionique d'une solution, qui tient en compte de l'effet des interactions inter-ioniques de tous les ions, tels que les attractions ou les répulsions moléculaires. La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces ioniques en solution mais de leur charge électrique, Z et de leurs concentrations, C . Elle s'exprime en $mol.L^{-1}$, en $mol.Kg^{-1}$ ou sans unité et est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i$$

où C_i représente la concentration de l'ion i et Z_i son nombre de charge (ou valence). La somme est étendue à tous les ions en solution.

Exemple : Calcul de la force ionique d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0.01M.

Le sel du chlorure de sodium est un électrolyte fort. Il s'ionise totalement en donnant des ions sodium, Na^+ et chlorure Cl^- , d'où :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i$$

$$I = \frac{1}{2} [z_{Na^+}^2 \cdot [Na^+] + z_{Cl^-}^2 \cdot [Cl^-]]$$

$$I = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 0.01 + (-1)^2 \cdot 0.01]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 0.02 = 0.01 M.$$

I.8. Activité (a_i) et coefficient d'activité (γ_i)

En solution, toute espèce chimique (ions, molécules ...) va interagir avec ses voisins. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas d'un mélange solvant-soluté au sein duquel des interactions soluté/soluté et soluté/solvant peuvent être envisagées pour les espèces dissoutes.

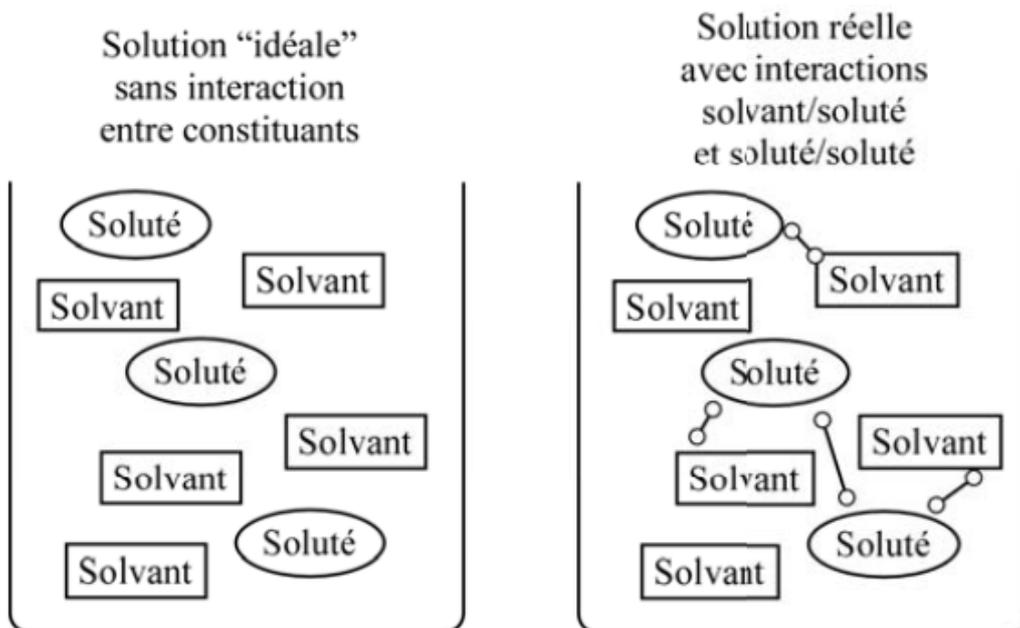


Figure I.4. Solution idéale et solution réelle

Dans le cas d'une solution dite « idéale », on suppose que chaque molécule de soluté n'est soumise à aucune interaction, ce qui signifie que la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible en vue d'une réaction chimique.

Au contraire, dans une solution réelle, il existe de nombreuses interactions qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté « libre » en solution capable de réagir. Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur correctrice : l'activité d'un constituant. L'activité se définit comme suit :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0}$$

a_i : activité de l'espèce «i» (Sans dimension).

C_i : concentration de l'espèce «i» dans la solution (en mol/L)

C_0 : concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i dans le mélange

Remarques

Par définition, γ_i est un coefficient correctif sans unité compris entre 0 et 1. Il est aussi nommé « écart à l'idéalité ». C_0 est une concentration de référence dont la valeur (1 mol.L^{-1}) est arbitraire. Il s'agit de la concentration en soluté de la solution idéale, c'est-à-dire, dans laquelle aucune interaction n'existe. Dans cette solution hypothétique, on a $\gamma_i = 1$.

L'activité est une grandeur sans unité. Ainsi, si on exprime C_i en mol.L^{-1} , on peut alors écrire que $a_i = \gamma_i C_i$. Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'activité et concentration n'ont pas la même unité.

Il est aussi possible de définir l'activité d'une espèce chimique en utilisant l'échelle des fractions molaires.

$$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_i \frac{n_i}{n_t}$$

x_i : fraction molaire de l'espèce i.

n_i : nombre de moles de l'espèce i dans le mélange

n_t : nombre de moles total d'espèces en solution

Comprenons maintenant comment exprimer l'activité d'une espèce chimique dans différentes situations

Cas des solutions idéales :

Aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration :

$$\gamma_i = 1 \text{ donc } a_i = C_i$$

Cas des solutions réelles :

La concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit :

$$A_i \leq C_i \text{ donc } \gamma_i \leq 1$$

Cas des solutions diluées :

Dans le but de simplifier les calculs, il est couramment admis que pour une solution diluée (concentration inférieure ou égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) il est possible d'assimiler activité et concentration pour le soluté « i »

$$\gamma_i = 1 \text{ donc } a_i = C_i$$

Cas d'une espèce « seule dans sa phase » :

Dans le cas d'une espèce seule dans sa phase "corps pur", on peut donc admettre que son coefficient d'activité devient égal à 1 : $a_{\text{solide pur}} = 1$; $a_{\text{liquide pur}} = 1$

Cas du solvant

Par définition, en solution, le solvant S est l'espèce majoritaire devant les solutés.

$$n_{\text{solvant}} \gg \sum n_{\text{soluté}}$$

Ce qui implique ;

$$X_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}} \approx \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}} = 1$$

On en conclut donc que l'activité d'un solvant est proche de 1. En pratique, on considérera la plupart du temps qu'en solution :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

Si nous souhaitons être précis et calculer le coefficient d'activité d'une espèce en solution, il va nous falloir faire appel au modèle de **Debye-Hückel** qui suppose que dans une solution diluée contenant un électrolyte fort, les écarts observés par rapport à une solution idéale de même concentration sont uniquement dus aux attractions et aux répulsions électrostatiques entre les ions.

Cette loi prend en compte la charge portée par chaque ion ainsi que sa concentration apportée en solution.

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0.5z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad \text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i$$

I : force ionique de la solution (en mol.L⁻¹)

Z_i : charge de l'ion considéré

C_i : concentration de l'ion considéré en mol.L⁻¹

Dans le cas où I < 0,01 mol.L⁻¹, la loi précédente peut être simplifiée en négligeant la racine carrée de la force ionique présente au dénominateur :

$$\log(\gamma_i) = -0.5 z_i^2 \sqrt{I}$$

Quand les solutions deviennent concentrées (I > 0,1 mol.L⁻¹), ces deux lois deviennent inopérantes

Exemple : Calculons la force ionique d'une solution de sulfate de cuivre (Cu²⁺, SO₄²⁻) dont la concentration apportée est égale à 0,001 mol.L⁻¹.

Calculons d'abord I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i$$

$$I = \frac{1}{2} \left[z_{Cu^{2+}}^2 \cdot [Cu^{2+}] + z_{SO_4^{2-}}^2 \cdot [SO_4^{2-}] \right]$$

$$I = \frac{1}{2} [(+2)^2 \cdot 0.001 + (-2)^2 \cdot 0.001]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 0.008 = 0.004 \text{ mol.L}^{-1}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion (qui ici est identique, car la charge de chaque ion est la même en valeur absolue) :

$$\log(\gamma_i) = \frac{-0.5z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

d'où :

$$\log(\gamma_{Cu^{2+}}) = \log(\gamma_{SO_4^{2-}}) = \frac{-0.5 \cdot 4 \sqrt{0.04}}{1 + \sqrt{0.04}} = -0.119$$

$\gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.76$, $\gamma \leq 1$, il s'agit d'une solution est réelle

Calcul de l'activité

$$a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} \text{ car } [Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] \text{ et } \gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}}$$

$$a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} = 0.76 \cdot \frac{0.001}{1} = 7.6 \cdot 10^{-4}$$

I.9. Conductimétrie

La **conductimétrie** est une **méthode d'analyse quantitative**. Elle est liée à la **capacité** d'une **solution** à conduire le courant électrique. Cela signifie qu'on peut déterminer la concentration d'un acide, d'une base ou d'un sel de manière très précise.

La **conductimétrie** est l'une des méthodes de **titrage**. Dans le cas d'un **titrage acide-base**, si la concentration est déterminée à l'aide d'un indicateur, une méthode différente est utilisée en **conductimétrie**.

La **conductimétrie** permet de déterminer la concentration d'une solution d'acide, de base ou de sel à l'aide de la **conductance électrique G** de la solution. Pour cette raison, la **conductimétrie** est également appelée **titrage par conductivité**.

La conductivité d'une solution possède de nombreuses expressions. Elle peut être exprimée à partir des mobilités des ions, de la **loi de Kohlrausch** ou encore à partir de la **conductance**, mesurée lors d'une expérience de conductimétrie.

I.9.1. Conductance

Une solution électrolytique est une solution qui conduit le courant électrique, ce sont les ions qui «assurent le transport de l'électricité» dans la solution. Pour quantifier cela on utilise une cellule de conductimétrie, appelé également cellule conductimétrique.

La cellule conductimétrique (Fig I.5) est un assemblage de :

- ✓ un générateur de courant alternatif ;
- ✓ de deux plaques métallique (généralement du platine) rectangulaires (cathode et anode), de surface S , maintenues parallèles à une distance l sur un support en verre ;
- ✓ un voltmètre (V) mesurant la tension aux bornes des deux plaques de la cellule conductimétrique ;
- ✓ un ampèremètre (A) mesurant l'intensité du courant alternatif

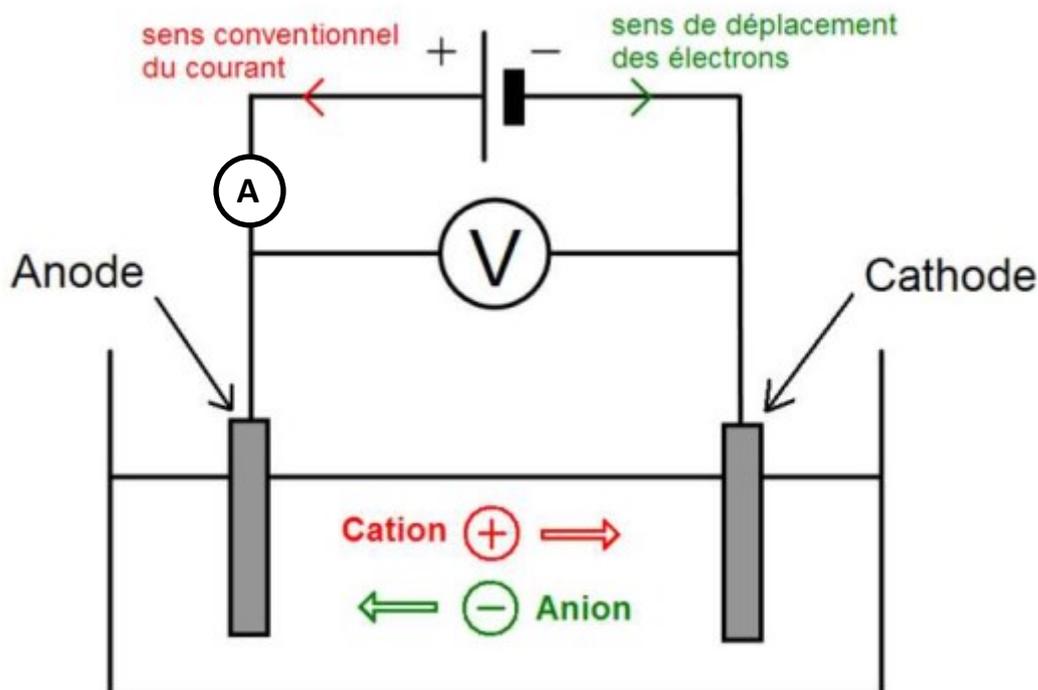


Figure I.5. Cellule conductimétrique

Le passage du courant électrique dans une solution résulte d'une double migration des anions et des cations qui se déplacent en sens inverse :

- les cations se déplacent dans le sens du courant
- les anions se déplacent en sens inverse du courant

Les solutions ioniques permettent le passage du courant électrique. On les appelle : solutions électrolytiques ou électrolytes.

La cellule mesure la résistance R du volume de liquide $S \cdot l$ délimité par les plaques et indique la conductance G d'une solution qui est l'inverse de sa résistance R . Elle se mesure en siemens (S)

$$G = \frac{1}{R}$$

G : conductance en Siemens (S)

R : résistance en Ohm (Ω)

L'application de la loi d'Ohm ($U = R \cdot I$) à la colonne de liquide permet d'écrire:

$$U = R \cdot I, \text{ donc } \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \text{ d'où } G = \frac{I}{U}$$

Avec:

I: intensité du courant en ampère (A);

U: tension électrique en volt (V).

I.9.2. Conductivité ou conductance spécifique

La *conductance* G est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$ appelé **facteur géométrique** de la cellule conductimétrique.

$$G = \sigma \frac{S}{L}$$

Le coefficient de proportionnalité σ correspond à la *conductivité* de la solution et s'exprime en $S \cdot m^{-1}$.

$$\sigma = \frac{L}{S} G$$

G : conductance en S

S : surface de la cellule en m^2

L : largeur entre les plaques en m

σ : conductivité en $S \cdot m^{-1}$

On peut également écrire la relation sous la forme suivante

$$\sigma = k G$$

$k = \frac{L}{S}$ est la constante de cellule.

Remarque : La conductance G dépend des **dimensions de la cellule** :

- G augmente avec la surface S de la cellule.
- G diminue si la longueur l augmente.

La conductivité est une grandeur *indépendante de la géométrie de la cellule*

I.9.3. Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution aqueuse est liée à la présence d'ions. Elle dépend :

- ✓ de la concentration de chaque type d'ions qu'elle contient,
- ✓ du caractère plus ou moins conducteur de chaque type d'ions.

Pour une température donnée, la **conductivité** d'une solution est la **somme des contributions** apportées par les **ions** présents :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i \quad \text{Loi de Kohlrausch}$$

C_i : Concentration de l'ion i en **$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$**

σ : Conductivité en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

λ_i : Conductivité molaire ionique de l'ion i en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Remarque : Cette relation est valable pour des solutions dont les concentrations en solutés sont faibles (inférieures à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

I.9.3. Conductivité ionique molaire

Certains ions sont plus mobiles que d'autres en solution aqueuse, ils assurent donc mieux le passage du courant. La conductivité molaire ionique λ caractérise la mobilité d'un ion et donc sa contribution au caractère conducteur d'une solution. Elle dépend de la nature de l'ion et de la température.

Tableau I.3. **Conductivités molaires ioniques** de quelques ions ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K.

Ions	Na^+	K^+	Zn^{2+}	OH^-	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
λ ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	5.01	7.35	10.6	20.0	7.63	7.81	16.0	35.0

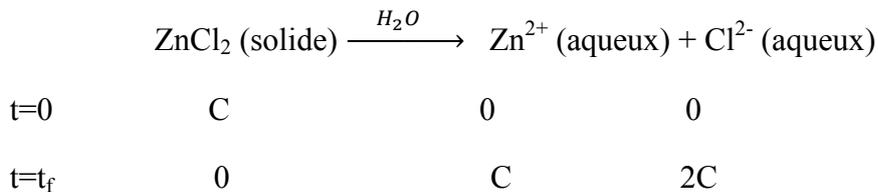
Remarques :

- ✓ Les ions H_3O^+ et OH^- ont des conductivités molaires bien supérieures à celles des autres ions en raison de la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge par l'intermédiaire d'un proton sans pratiquement transfert de matière.
- ✓ Chaque ion d'une solution contribue, indépendamment des autres, à la conductivité molaire de la solution.
- ✓ La contribution d'un ion est sa **conductivité molaire ionique** λ_i
- ✓ La conductivité molaire d'une solution ionique est **la somme des conductivités molaires ioniques** de tous les ions de la solution.

Exemple de calcul.

Calcul de la conductivité d'une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 de concentration $C = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Equation de dissolution



Conversion de la concentration : $C = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.05 \cdot 1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

Conductivité $\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i$

$$\begin{aligned} &= \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot 2C \\ &= 10.6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} + 7.63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} \\ &= 530 \text{ mS m}^{-1} + 763 \text{ mS m}^{-1} \\ &= 1293 \text{ mS m}^{-1} = 1.293 \text{ S m}^{-1} \end{aligned}$$

I.9.5. Mobilité des ions

Dans la zone entre les deux électrodes, règne un **champ électrique** \vec{E} . (Voir le schéma de la cellule conductimétrique). Un ion en solution est mis en mouvement par l'action d'une **force électrique** \vec{F}_e telle que :

$$\vec{F}_e = q \cdot \vec{E}. \text{ (loi de coulomb)}$$

q est la charge électrique de l'ion en Coulomb

Durant son mouvement dans le solvant, l'ion subit également une **force de frottements** \vec{f} (**force de viscosité**) de sens opposé à celui de \vec{F}_e que l'on peut exprimer par :

$$f = K \cdot \eta \cdot v$$

K : constante dépendant de la taille de l'ion.

η : viscosité du milieu.

v : vitesse de l'ion.

La force de frottements f augmente avec la vitesse de l'ion, et s'oppose à son mouvement. L'ion finit par atteindre **une vitesse limite** où **ces deux forces sont de même norme**. Alors,

$K \cdot \eta \cdot v_{lim} = |q| \cdot E$, on obtient alors,

$$v_{lim} = \frac{|q|}{k \cdot \eta} \cdot E$$

On définit alors la mobilité de l'ion en posant $v_{lim} = \mu \cdot E$

E en V. m⁻¹ et μ en m².s⁻¹.V⁻¹

Plus la vitesse limite sera importante, plus la mobilité de l'ion sera importante.

On a alors ;

$$\mu = \frac{|q|}{k \cdot \eta} \text{ est la mobilité de l'ion}$$

La mobilité d'un ion :

- est le coefficient de proportionnalité entre la vitesse limite de l'ion et le champ électrique.
- est **proportionnelle à sa charge électrique**.
- diminue si la **taille** de l'ion et la **viscosité** du milieu augmentent.
- dépend de la **température** du milieu, puisque la viscosité d'un liquide dépend beaucoup de sa température.

Le tableau I.4 donne les mobilités de quelques ions en solutions aqueuse à 298 K.

Tableau I.4. **Mobilité** de quelques ions à 298 K.

ions	H ₃ O ⁺	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
$\mu_{\text{ions}} (10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	36.2	5.2	7.6	20.6	7.9	8.3	7.6

Remarque : la mobilité des ions hydronium (H₃O⁺) et hydroxyde (OH⁻) est nettement supérieur a celle des autres ions.

I.9.6. Relation entre conductivité et mobilité des ions

La mobilité μ est une grandeur qui est fonction de la nature de l'ion, de la nature du milieu et de la température. La conductivité de la solution est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum C_i |z_i| \cdot |\mu_i| \cdot F$$

σ : conductivité (S.m⁻¹)

C_i : concentration molaire (mol.m⁻³)

z_i : charge de l'ion i

μ_i : mobilité de l'ion i (m².s⁻¹.V⁻¹)

F : constante de Faraday : 96500 C.mol⁻¹

I.10. Application de la conductimétrie : Dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique consiste à déterminer la concentration en ions d'une solution par mesure de sa conductivité. Un dosage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, on mesure alors la conductivité de la solution grâce à une électrode.

I.10.1. Dosage par titrage

La conductivité est directement liée à la concentration des ions dans la solution. Un titrage nécessite (voire Figure I.6) :

- ✓ une solution à titrer qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration ;
- ✓ une solution titrante qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.

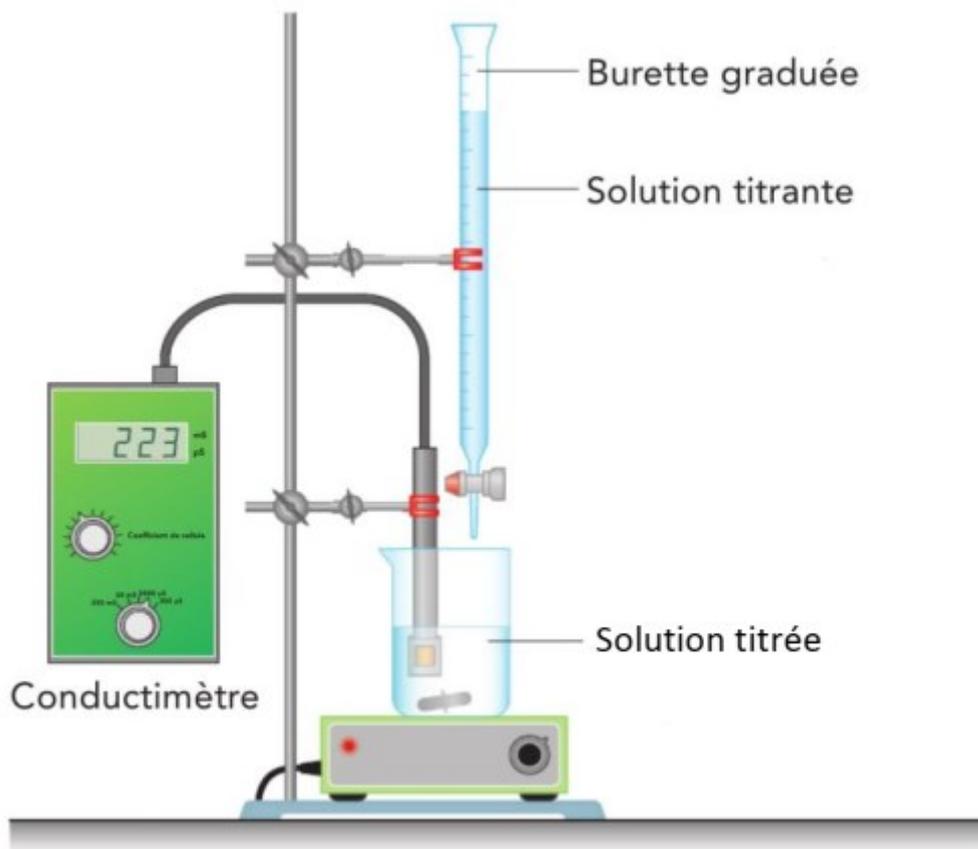


Figure I.6. Montage expérimental du titrage conductimétrique

Une **solution titrante** est ajoutée à la solution à doser. Une **réaction chimique** se produit entre l'espèce titrée et une espèce de la solution titrante et les ions disparaissant ou apparaissant pendant la réaction.

On mesure la conductivité du mélange réactionnel à intervalles réguliers, et l'on trace **la conductivité en fonction du volume** versé.

L'allure de la courbe est caractérisée par **deux segments de droite d'inclinaison différente**. L'intersection des segments donne l'abscisse du **point équivalent** marquant la fin de la réaction de titrage.

L'équivalence est le moment où l'on a versé assez de solution titrante pour détruire toute l'espèce chimique à titrer

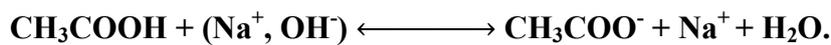
Remarques

En pratique, pour que l'évolution de la conductivité avec le volume de solution titrante versée soit linéaire, le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit

(négligeable) devant le volume initialement introduit de la solution titrée ;
 - Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.

Dosage d'un acide faible par une base forte (CH₃COOH par NaOH)

Au départ la solution de l'acide éthanoïque ou acide acétique CH₃COOH est peu ionisée, quand on ajoute l'hydroxyde de sodium NaOH, on a l'apparition des ions CH₃COO⁻ et des ions Na⁺ dans la solution, donc la conductivité augmente.



Après l'équivalence CH₃COO⁻ est consommé, et comme OH⁻ a une conductivité plus forte, donc cette dernière augmente rapidement. Et cette augmentation est représentée dans la figure I.7.

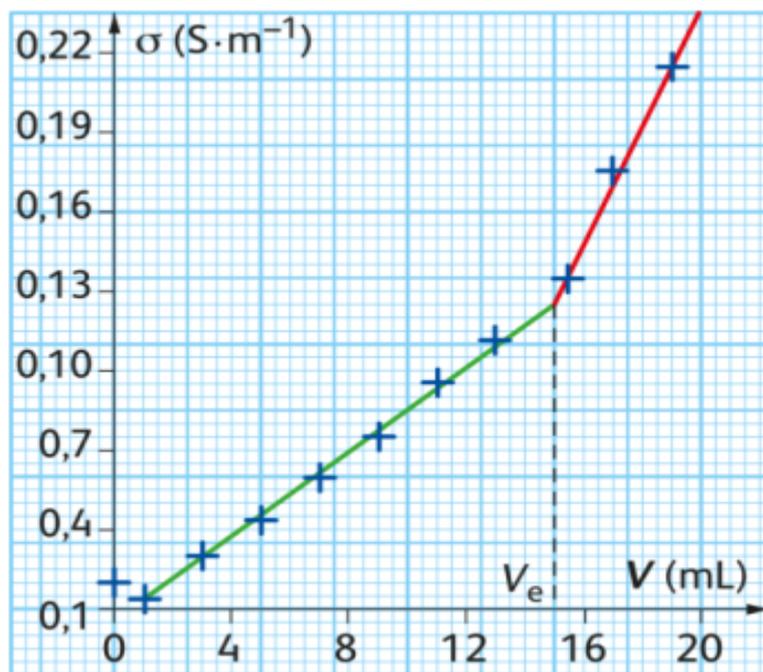
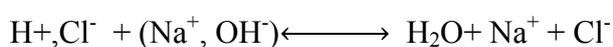


Figure I.7. Titrage conductimétrique d'un acide faible par une base forte

Dosage d'un acide fort par une base forte (HCl par NaOH)

Au départ, on a en solution les ions H⁺ et Cl⁻. Au cours du dosage, la réaction est la suivante:



On observe deux parties :

1) La concentration des ions Cl^- est constante dans la solution, les ions H^+ disparaissent, et sont remplacés par des ions Na^+ , donc la conductivité de la solution diminue car la conductivité molaire ioniques de H^+ , $\lambda_{\text{H}^+} = 35.5 \text{ (mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$ est supérieur à celle de Na^+ , $\lambda_{\text{Na}^+} = 5.01 \text{ (mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$.

2) Après le point équivalent la conductivité de la solution augmente à cause de l'apparition des ions Na^+ , et OH^- . La courbe de titrage est représentée dans la figure I.8.

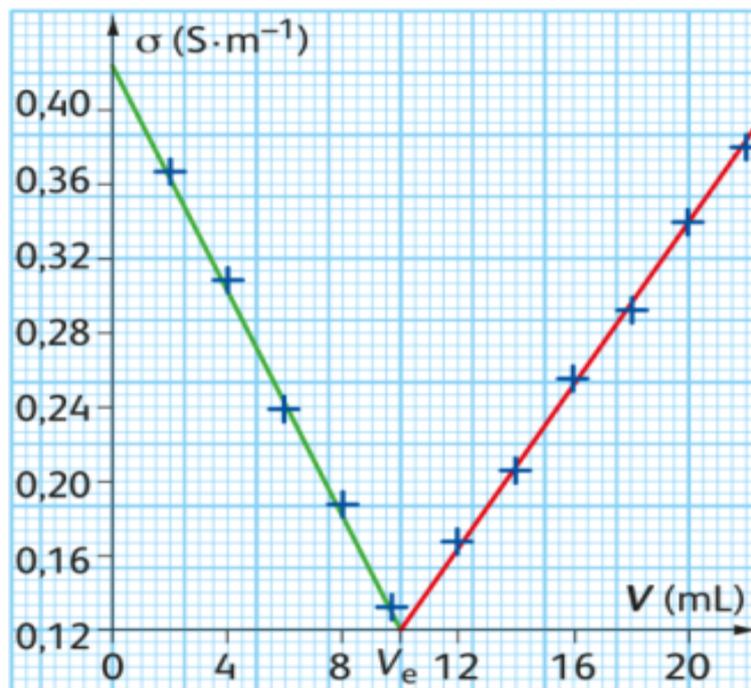


Figure I.8. Titrage conductimétrique d'un acide fort par une base forte

I.10.2. Dosage par étalonnage

On mesure la conductivité de plusieurs solutions d'un même électrolyte de concentration croissante et on trace la conductivité des solutions en fonction des concentrations $\sigma = f(C)$ pour avoir la courbe d'étalonnage (Figure I.9). On mesure ensuite la conductivité de la solution à doser de concentration inconnue, contenant le même électrolyte. La droite d'étalonnage permet de faire correspondre sa conductivité avec sa concentration.

Avantage : tracé simple dans le domaine de linéarité, qui permet d'interpoler entre deux valeurs d'étalonnage.

Inconvénient : la solution à doser ne doit contenir qu'un seul électrolyte.

Remarques

-La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine. Les grandeurs σ et C sont proportionnels. Ce qui est en accord avec la loi de Kohlrausch pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.

- La concentration de la solution inconnue doit appartenir à la gamme de celles des solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, elle devra être diluée avant d'en mesurer la conductivité.

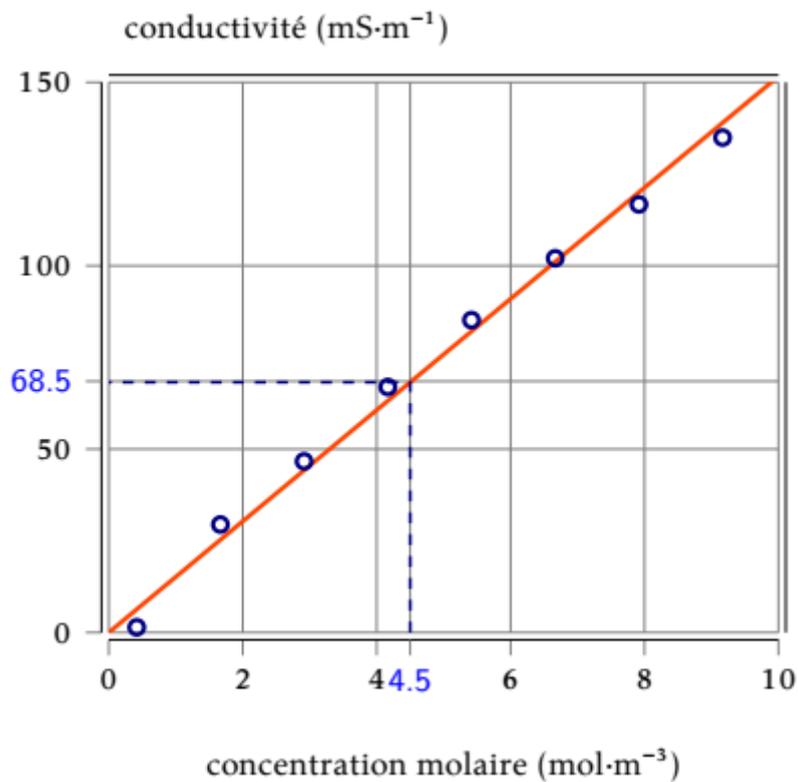


Figure I.9.Dosage par étalonnage

Chapitre II : Acides-Bases

Introduction

Dans ce second chapitre nous allons nous intéresser aux acides et aux bases, nous allons d'abord voir les équilibres acido-basiques en solution aqueuse : échelle d'acidité, constante d'acidité (K_a , pK_a), loi de dilution (Oswald), ensuite nous verrons le calcul de pH (solutions simples, mélanges, salines, solutions tampons, solutions ampholytes), prévisions de réaction, dosages acido-basiques (polyacides et polybases) et les indicateurs colorés.

II.1. Notions d'acides et de bases

Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIXe siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'Arrhenius (1887) et de Brønsted Lowry (1923), ainsi que le modèle de Lewis (1923) complété de la classification de Pearson en 1963 (acides et bases durs et mous).

En chimie des solutions, la théorie la plus adaptée est celle de Brønsted-Lowry, à condition de conserver l'approche d'Arrhenius pour les bases que sont les hydroxydes métalliques.

II.1.1. Définition des acides et des bases selon la théorie d'Arrhenius-Ostwald (1887)

En milieu aqueux un *acide* libère des ions H^+



En milieu aqueux une *base* libère des ions hydroxyde OH^-



II.1.2. Définitions selon la théorie de Brønsted-Lowry (1923)

Un acide est un corps capable de céder un proton; c'est un donneur de proton (H^+).

Une base est un corps capable de capter un proton; c'est un accepteur de proton.

La réaction acido-basique est définie par un échange de protons.



La base NH_3 capte un proton cédé par l'acide HCl .

II.1.3. Définitions selon la théorie de Lewis (1938)

-Un acide de Lewis est une molécule ou ion (espèce) ion capable d'accepter un doublet d'électrons (lacune électronique ou case vide).

Exemple : Cu^{2+} , Ni^{2+} , AlCl_3 etc)

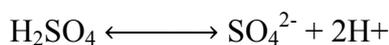
Une base est une molécule ou ion capable de donner un doublet d'électrons (porteur d'un doublet libre).

Exemple : NH_3 .

II.1.4. Polyacide et polybase

-Les acides qui peuvent libérer simultanément ou successivement plusieurs protons sont des polyacides. Exemple : H_2SO_4 , H_3PO_4 ...etc

- Les bases qui peuvent capter simultanément ou successivement plusieurs protons sont appelées polybases. Exemple : SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...etc



H_2SO_4 est un diacide capable de libérer deux protons (H^+)

SO_4^{2-} est une dibase pouvant fixer deux protons (H^+).

II.1.5. Ampholyte ou amphotère

Un **amphotère** (ou ampholyte) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base. Les solutions correspondantes sont dites amphotères.

Exemple : Considérons les deux couples suivants



L'ion : HS^- est un ampholyte car il joue le rôle d'un acide dans le couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ et se comporte comme une base dans le couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$.

Exemple d'application :

Classifier les espèces suivantes selon la définition de Brønsted: (a) HBr , (b) NO_2 , (c) HCO_3^-

Corrigé :

a) Le HBr est comme le HCl est un acide fort qui s'ionise complètement dans l'eau pour donner un proton H^+ selon la réaction : $\text{HBr} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$

Donc le HBr est un acide.

b) En solution l'ion nitrite peut accepter un proton à une molécule d'eau pour former l'acide nitreux: $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HNO}_2$

Par conséquent NO_2^- est une base

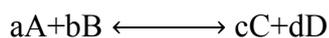
c) L'ion bicarbonate est un acide de Brønsted car il s'ionise en solution en donnant un proton à une molécule d'eau : $\text{HCO}_3^- \longleftarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Il est également une base de Brønsted car il peut arracher un proton d'une molécule d'eau pour former l'acide carbonique : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longleftarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

L'ion HCO_3^- est une espèce *ampholyte* car elle est capable de jouer le rôle d'un acide ou d'une base. Les deux flèches montrent que la réaction est réversible.

II.2. Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante



A et B sont les réactifs

C et D sont les produits de la réaction

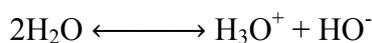
a, b, c et d sont les coefficients stœchiométrique correspondant à A, B, C et D respectivement.

La constante d'équilibre K_e est le produit des concentrations de C et D (les produits de la réaction) divisé par le produit des concentrations de A et B (les réactifs de la réaction), chaque concentration étant élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique correspondant, à savoir *a*, *b*, *c*, ou *d*.

$$K_e = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

II.3. Autodissociation de l'eau (autoprotolyse de l'eau)

L'eau est un électrolyte très faible et par conséquent elle possède une constante diélectrique importante. Cependant, elle peut être l'objet d'une ionisation très faible. L'ionisation de l'eau liquide est traduite par l'équilibre d'autoprotolyse suivant:



Au sein de l'eau ou de toute solution aqueuse, il existe un équilibre chimique entre les trois espèces chimiques H_2O , H_3O^+ et HO^- . Un équilibre chimique est un système dynamique où les

deux réactions inverses (autoprotolyse de l'eau, transfert d'un proton à un ion HO⁻ par H₃O⁺ pour redonner une molécule d'eau) se produisent simultanément et à la même vitesse, les concentrations des différentes espèces restent alors constantes.

Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K_e *appelée produit ionique* de l'eau.

Dans une eau pure, des mesures conductimétriques, réalisées à 25 °C donnent les résultats suivants : [H₃O⁺] = [HO⁻] = 10⁻⁷ mol.L⁻¹.

$$K_e = \frac{[H_3O^+].[HO^-]}{[H_2O]^2}$$

Cet équilibre est très peu déplacé vers la droite car l'eau est peu dissociée, On peut admettre que [H₂O] est constante (cte), donc K_e . cte = [H₃O⁺].[HO⁻] et finalement :

$$K_e = [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Donc à 25°C K_e = 10⁻¹⁴

On peut également définir la constante de dissociation de l'eau pK_e = -log (K_e)= 14.

En générale dans les solutions aqueuses on distinguera alors:

-Solution neutre : [H₃O⁺]=[HO⁻]

- Solution acide : [H₃O⁺]>[HO⁻]

-Solution basique : [H₃O⁺]<[HO⁻]

Le produit ionique de l'eau est une constante thermodynamique qui dépend seulement de la température. Le tableau suivant donne quelques valeurs de K_e (pK_e) en fonction de la température.

Tableau II.1: Valeurs de K_e en fonction de la température(K)

T(k)	K _e	pK _e
273	1.14. 10 ⁻¹⁵	14.94
298	1.01. 10 ⁻¹⁴	13.99
363	3.73. 10 ⁻¹³	12.43

Exemple d'application

La concentration des ions HO⁻ dans les rejets urbaines est de 0.0030 M. Calculer la concentration des ions H⁺ à 25°C et à 0°C. On donne : K_{e25°C} = 1,01.10⁻¹⁴, K_{e0°C} = 1,14.10⁻¹⁵.

Réponse :

On devrait s'attendre que la concentration des ions H⁺ soit très inférieure à celle des ions HO⁻. En utilisant l'équation du produit ionique de l'eau:

A 25°C: $K_e = [H^+].[HO^-]$, d'où $[H^+] = \frac{Ke}{HO^-} = \frac{1.01.10^{-14}}{0.003} = 3.37.10^{-12} M.$

A 0°C: $K_e = [H^+].[HO^-]$, d'où $[H^+] = \frac{Ke}{HO^-} = \frac{1.14.10^{-15}}{0.003} = 38.10^{-13} M.$

On constate que l'élévation de la température entraîne une augmentation de l'acidité du milieu.

II.4. Couple acide/base dans l'eau

Lorsqu'on introduit un acide (AH) ou une base (B) dans l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant :

Réaction d'un acide avec l'eau : $HA + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + A^-$

Réaction d'une base avec l'eau: $B + H_2O \longleftrightarrow BH^+ + OH^-$.

HA et A⁻ ou (BH⁺ et B) forment dans l'eau un couple acide-base conjugués .On écrira couple HA /A⁻ et BH⁺/B.

On remarque qu'à chaque acide est associée une base et inversement. En générale, les réactions acide-base dans l'eau se manifestent quand un acide réagit avec une base pour former leurs bases et acide conjugué, respectivement:

Acide 1 + Base 2 \longleftrightarrow Base 1 + Acide 2

Exemple : Couples acide/base

L'acide fluorhydrique HF

$HF \longleftrightarrow H^+ + F^-$

Le couple correspondant : (Acide/base conjuguée) = (HF/F⁻)

L'ammoniaque NH₃ (Une base) :

$NH_3 + H^+ \longleftrightarrow NH_4^+$

(Acide/base conjuguée) = (NH₄⁺ / NH₃)

Exemple d'application : Donnez la base ou l'acide conjugué de chaque espèce ci-dessous :

a) H₃PO₄ b) CH₂ClCOOH c) H₂PO₄⁻ d) HCl

Réponse :

a) H₃PO₄ est un triacide, sa base conjuguée est H₂PO₄⁻

b) CH_2ClCOOH : est un acide, sa base conjuguée: $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

c) H_2PO_4^- est une espèce ampholyte car elle peut capter un proton pour former l'acide conjugué H_3PO_4 ou céder un proton pour former l'espèce ampholyte HPO_4^{2-} .

d) HCl est un acide, sa base conjuguée: Cl^- .

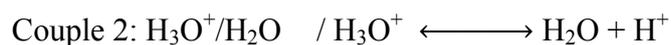
II.5. Rôle acido-basique de l'eau

L'eau à l'état liquide est un composé amphotère à la fois acide et base au sens de Brønsted (susceptible de capter et de perdre un ions H^+). Il lui correspond les deux couples acido-basiques : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

L'eau est un acide faible qui s'ionise en solution en donnant un proton

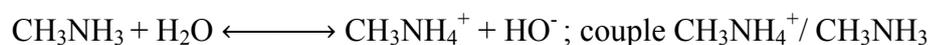
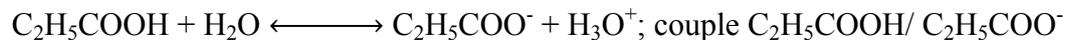


L'eau est une base faible car elle peut arracher un proton de l'ion hydronium



HO^- est la base conjuguée de H_2O . Elle est appelée ion hydroxyde.

Exemples de couples acide/base conjugués dans l'eau:



Remarque :

L'eau se comporte comme une base avec l'acide. (L'eau capte un proton).

L'eau se comporte comme un acide avec la base. (L'eau cède un proton).

II.6. Force des acides et des bases

Lorsqu'on considère un couple Acide/Base noté AH/A^- en solution aqueuse, trois cas peuvent se présenter :

1. Soit AH réagit totalement avec l'eau et A^- ne réagit pas : on dit que AH est un acide fort et A^- une base indifférente.

2. Soit A^- réagit totalement avec l'eau et AH ne réagit pas : on dit que A^- est une base forte et AH est un acide indifférent

3. Soit AH et A^- réagissent partiellement avec l'eau : on dit que AH est un acide faible et que A^- est une base faible

La force d'un acide ou d'une base est quantifiée à l'aide des constantes d'équilibres. L'étude de ces constantes s'avère nécessaire pour prévoir le sens des réactions acido-basiques.

II.6.1. Force d'un acide (constante d'acidité pKa)

Soit la réaction de dissociation d'un acide AH dans l'eau :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = K_a ; \text{ avec } K_a \text{ constante d'acidité du couple (AH/A}^-)$$

Comme les valeurs de **Ka** sont généralement petites (ce sont souvent des puissances négatives de 10), on préfère utiliser le logarithme en base 10 de Ka, grandeur que l'on appelle **pKa**, tel que :

$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Important

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité Ka est plus forte (son pKa est plus faible).

Un acide est d'autant plus faible que sa constante d'acidité Ka est plus faible (son pKa est plus fort).

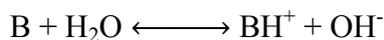
Exemple :

$$\text{pKa (CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^- = 4.8 \text{ et pKa (HCN/CN}^-) = 9.2.$$

l'acide CH₃COOH est plus fort que l'acide HCN

II.6.2. Force d'une base (constante de Basicité pKb)

Soit la réaction de protonation d'une base B par l'eau



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b ; \text{ avec } K_b \text{ constante de Basicité du couple (BH}^+/\text{B)}$$

$$\text{pKb} = -\log K_b$$

Important

Un base est d'autant plus forte que sa constante de basicité Kb est plus forte (son pKb est plus faible).

Un base est d'autant plus faible que sa constante de basicité Kb est plus faible (son pKb est plus fort).

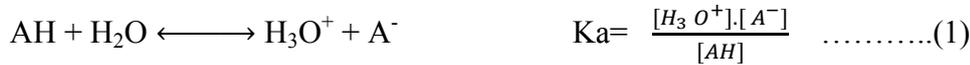
Exemple :

pKb (CH₃COOH/CH₃COO⁻ = 9.2 et pKa (HCN/CN⁻)= 4.2.

La base CN⁻ est plus fort que la base CH₃COO⁻

II.6.3. Relation entre pKa et pKb

Soit le couple (AH/A⁻) :



Si on multiple les équations (1) et (2), on obtient :

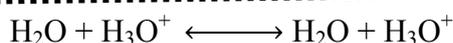
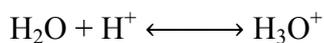
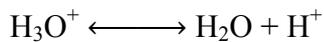
$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} \cdot \frac{[AH].[OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

Donc; pKa +pKb = pke = 14. Car log Ka. Log Kb = log Ka-Log Kb

II.7. Les pKa des couples de l'eau

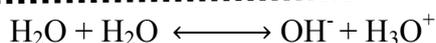
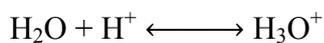
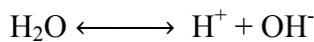
L'eau possède 02 couples : (H₃O⁺/H₂O) et (H₂O/OH⁻) :

-Le couple (H₃O⁺/H₂O) correspond à l'équilibre :



D'après l'équilibre : $K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}=1$ donc pKa = 0 pour le couple (H₃O⁺/H₂O)

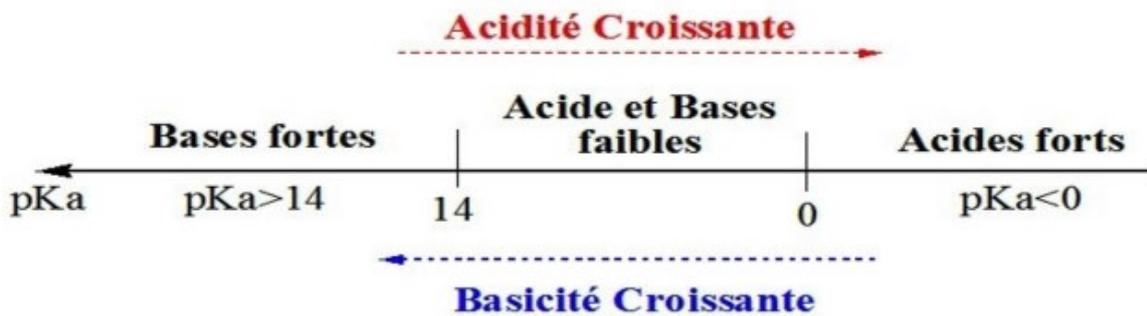
- -Le couple (H₂O/OH⁻) correspond à l'équilibre :



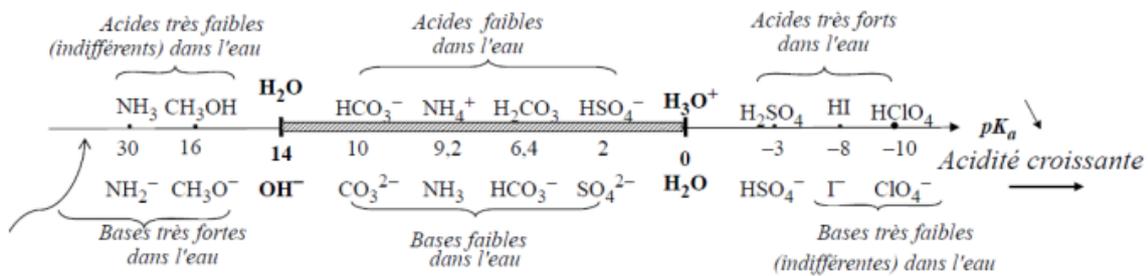
D'après l'équilibre : $K_a = [H_3O^+].[OH^-]=10^{-14}$ donc pKa = 14 pour le couple (H₂O/OH⁻)

II.8. L'échelle de pKa

On peut classer les couples acide/base selon les valeurs de leurs pKa par rapport à celles des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ et l'eau et établir l'échelle suivante :

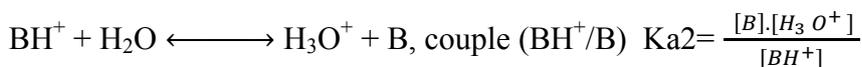
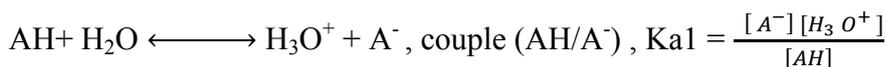


Exemples de couples acido-basiques



II.9. Prédiction des sens d'évolution d'une réaction acidobasique

II.9.1. Par le calcul des constantes d'équilibres (Première méthode)



Soit la réaction acido-basique d'équation bilan : $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$

Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A^-) et K_{a2} (BH^+/B)

$$\text{La constante associée est } K_{\text{éq}} = \frac{[BH^+][A^-]}{[AH][B]}$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]$

$$K_{\text{éq}} = \frac{[BH^+][A^-]}{[AH][B]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = K_{a1} \cdot \frac{1}{K_{a2}}$$

$$K_{\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}, \text{ ou encore } K_{\text{éq}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Cette relation est toujours vraie si l'acide AH est écrit à gauche dans l'équation bilan de la réaction à étudiée :



Si $K_{\text{éq}} \geq 10^4$ ($\Delta pK_a \geq 4$) , La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite donc on aura $[\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+] \gg \gg [\text{AH}] \cdot [\text{B}]$

Si $K_{\text{éq}} \leq 10^{-4}$ ($\Delta pK_a \leq -4$) , La réaction peut être considérée comme quasi-totale vers la gauche, donc on aura $[\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+] \ll \ll [\text{AH}] \cdot [\text{B}]$

Si $10^{-4} \leq K_{\text{éq}} \leq 10^4$, La réaction conduit à un équilibre chimique. Les quatre $[\text{A}^-]$, $[\text{BH}^+]$, $[\text{AH}]$, $[\text{B}]$ espèces sont présentes.

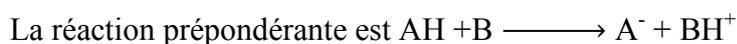
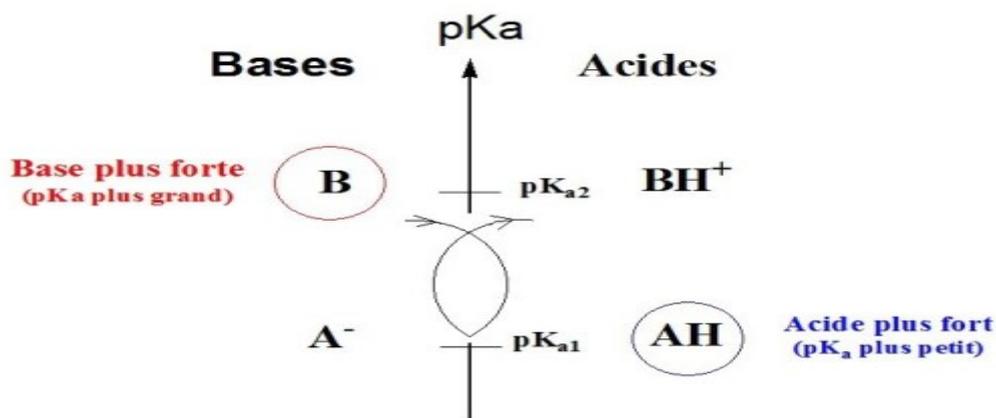
II.9.1. Par la règle de gamma (Deuxième méthode)



Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A^-) et K_{a2} (BH^+/B)

Sur l'échelle des pKa (bases à gauche, acides à droite) :

- 1- Placer les couples mis en jeu.
- 2- Entourer les espèces qui réagissent
- 3- En partant de l'espèce la plus haute sur l'échelle ; La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée réaction prépondérante, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte entre les deux couples pour donner l'acide et la base les plus faibles La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite si $\Delta pK_a \geq 4$.



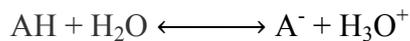
II.10. Loi de dilution d'Ostwald

Dans les réactions acido-basiques, la dissociation d'un acide faible **AH** et la protonation d'une base faible **B** dans l'eau augmentent par leur dilution.

II.10.1. Cas d'un acide faible

Un acide faible, de pK_a connu, peut plus ou moins se dissocier suivant sa concentration initiale C_0 . On définit le coefficient de dissociation α de l'acide comme le rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité initiale d'acide.

Soit la réaction de dissociation d'un acide faible AH de concentration C_0 dans l'eau :



t0	C₀	Excés	0	0
téq	C ₀ -x		x	x
téq	C ₀ -C ₀ α		C ₀ α	C ₀ α
téq	C ₀ (1-α)		C ₀ α	C ₀ α

La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} = K_a \text{ avec } K_a \text{ constante d'acidité du couple (AH/A}^-)$$

$$K_a = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{(1-\alpha)} \text{ avec } \alpha \text{ coefficient de dissociation de l'acide AH}$$

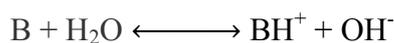
$$\text{Donc } \frac{K_a}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Si C_0 diminue $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$ augmente ainsi que le coefficient de dissociation α de l'acide AH

Donc la dissociation d'un acide augmente avec la diminution de sa concentration initiale C_0

II.10.2. Cas d'une base faible

Soit la réaction de protonation d'une base faible B de concentration C_0 dans l'eau :



t0	C₀	Excés	0	0
téq	C ₀ -x	Excés	x	x
téq	C ₀ -C ₀ β	Excés	C ₀ β	C ₀ β

téq $C_0(1-\beta)$ Excés $C_0\beta$ $C_0\beta$

La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[H^+][BH^+]}{[B]} = K_b \text{ avec } K_b \text{ constante de basicité du couple } (BH^+/B)$$

$$K_a = \frac{(C_0\beta)^2}{C_0(1-\beta)} = \frac{C_0\beta^2}{(1-\beta)} \text{ avec } \beta \text{ coefficient de protonation de la base B}$$

$$\text{Donc } \frac{K_b}{C_0} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)}$$

Si C_0 diminue $\frac{\beta^2}{(1-\beta)}$ augmente ainsi que le coefficient de protonation de la base B.

Donc la protonation d'une base faible augmente avec la diminution de sa concentration initiale C_0

II.11. Notions de potentiel d'Hydrogène (pH)

II.11.1. Définition du pH

C'est Soren Peter SORENSEN, chimiste Danois, qui a introduit, en 1909, la notion de pH. Le pH d'une solution aqueuse correspond à la mesure de la quantité des ions H_3O^+ libres en solution selon :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

En assimilant les activités aux concentrations ($\gamma_{H_3O^+} = 1$ (solution diluée $\gamma=1$))

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ soit } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La concentration en ion H_3O^+ est exprimée en mol.l⁻¹

On étend l'emploi du symbole de Sorensen à la désignation d'autres grandeurs : $p_x = -\log x$.

$pOH = -\log[OH^-]$, comme $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$, il suit que $pH + pOH = 14$.

II.11.2. Echelle de pH dans l'eau

Dans l'eau pure, du fait de l'autoprotolyse, on a $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

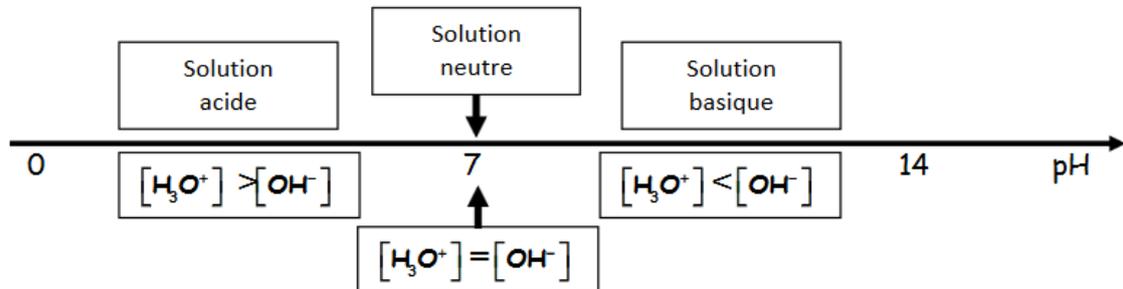
-Une solution est dite **acide** lorsque $[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ M, soit $pH < 7$

- Une solution est dite **basique** lorsque $[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ M, soit $pH > 7$

La valeur max pour $[H_3O^+] = 1M \Rightarrow pH = 0$ car $[OH^-] = 10^{-14}$ M

La valeur min pour $[H_3O^+] = 10^{-14}M \Rightarrow pH = 14$ car $[OH^-] = 1M$

On peut donc définir une échelle de pH entre 0 et 14



On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques.

Les ions H_3O^+ sont **ultra-majoritaires** si

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10, [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10 \Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{Ke} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10 Ke \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 Ke$$

$$\text{Donc } [H_3O^+]^2 \geq 10 \cdot 10^{-14} \text{ et } [H_3O^+] \geq 10^{-6.5}$$

$$\text{Donc } \text{pH} \leq 6.5$$

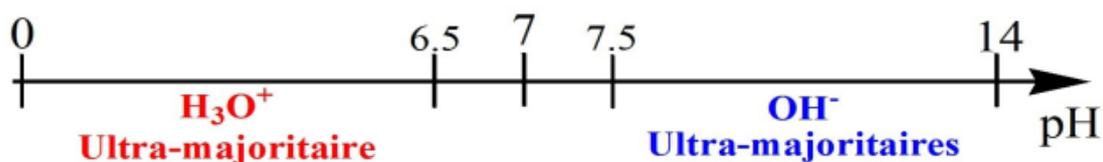
Les ions OH^- sont **ultra-majoritaires** si

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \geq 10, [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{1}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow \frac{1}{[H_3O^+]^2} Ke \geq 10 \Rightarrow \frac{1}{[H_3O^+]^2} \geq \frac{10}{Ke} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{Ke}{10}$$

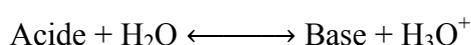
$$[H_3O^+]^2 \leq \frac{10^{-14}}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5}$$

$$\text{Donc } \text{pH} \geq 7.5$$



II.11.3. domaine ou Diagramme de prédominance pour un couple acide /base

Soit le couple Acide/Base caractérisé par l'équilibre :



La constante d'acidité K_a du couple Acide/Base est défini par $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$

$$\text{Donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \dots\dots(1)$$

Sachant que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\text{p}K_a = -\log K_a$ on aura

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_a \cdot [\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \text{ donc } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_a \cdot \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]})$$

On a $\log (a \cdot b) = \log (a) + \log (b)$

$$\text{Donc } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \text{ ou encore } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Donc finalement l'éq 1 devient **$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$** Relation d'**Henderson**

Cette relation montre que :

Si $\text{pH} = \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

Si $\text{pH} > \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] < [\text{Base}]$; la base est l'espèce prédominante

Si $\text{pH} < \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] > [\text{Base}]$; l'acide est l'espèce prédominante

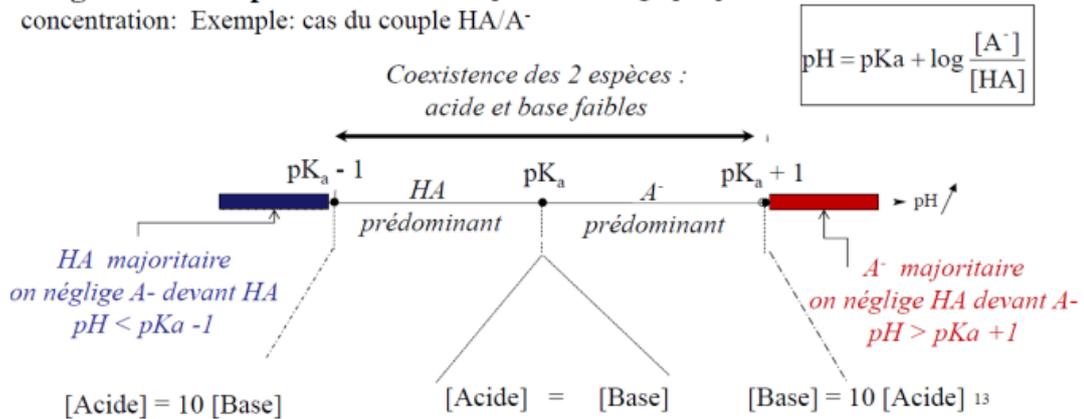
On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques

L'**acide** est ultra-majoritaire si

$$\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \geq 10 ; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \text{ donc } \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

$$\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \leq 10 ; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \text{ donc } \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

Diagramme de prédominance: représentation graphique délimitant les domaines de concentration: Exemple: cas du couple HA/A⁻



II.12. Prédiction et détermination de pH d'une solution aqueuse

II.12.1. Protocole général

La prédiction du pH d'une solution aqueuse d'un acide ou d'une base consiste à passer par ces étapes

- a) Etablir les équations ou **réactions chimiques** qui se déroulent au sein de la solution ;
- b) Dénombrer les espèces (**ions**) présents en solution ;
- c) Etablir les relations mathématiques : il doit y avoir autant de relations que d'espèces dénombrées pour que le système soit déterminé ; les différents types de relations sont :
 - 1) les bilans matière (**BM**), ou conservation de la matière ;
 - 2) l'électro-neutralité (**EN**), ou bilan des charges ;
 - 3) Les relations relatives aux équilibres chimiques (**Ka** en particulier)

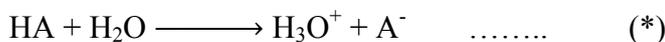
d) Résoudre par le calcul en faisant éventuellement, pour simplifier ce calcul, des approximations qui seront toujours vérifiées à postériori.

Le but est d'exprimer [H₃O⁺] en fonction des grandeurs connues : Ka, Ke et C₀

II.12.2. pH d'un monoacide fort

Dans l'eau pure, un monoacide fort (AH) de concentration C₀ est complètement dissocié en A⁻ et H₃O⁺

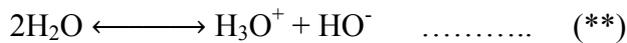
1- Réaction chimique :



t₀ C₀ Excès 0 0

t_{éq} C₀ Excés C₀ C₀

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: H₃O⁺, A⁻, HO⁻

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 3 inconnues : [A⁻]_{éq}, [HO⁻]_{éq} et [H₃O⁺]_{éq}, ce qui nécessite 3 équations.

-Bilan matière (BM) sur l'acide : C₀ = [A⁻]_{éq} + [HA]_{éq} = [A⁻]_{éq}1

(AH acide fort, dissociation complète [HA]_{éq} = 0)

- Bilan de charge ou bilan d'électroneutralité (EN) : [A⁻]_{éq} + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}2

-Produit ionique de l'eau : K_e = [HO⁻]_{éq}·[H₃O⁺]_{éq}3

On remplace (1) dans (2) on aura : C₀ + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}4

4-Approximations

AH acide fort ⇒ [H₃O⁺] >>>> [HO⁻],

Nous pouvons négliger [HO⁻] devant si [H₃O⁺] ≥ 10 [HO⁻].....(5)

On utilise la relation (3) dans (5). En multipliant les deux membres de l'inéquation (5) par [H₃O⁺], on obtient:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e$$

À 25°C, K_e = 10⁻¹⁴ ⇒ [H₃O⁺]² ≥ 10⁻¹³ et [H₃O⁺] ≥ 10^{-6.5} M soit pH ≤ 6.5.

A cette approximation, en négligeant [HO⁻] devant [H₃O⁺], la relation (4) devient :

C₀ = [H₃O⁺]_{éq}, soit : pH = - log [H₃O⁺]

Et finalement : **pH= -log [C₀]** si pH ≤ 6.5

Si l'approximation n'est pas vérifiée c'est-à-dire

[H₃O⁺] < 10 [HO⁻] ou pH > 6.5, nous nous pouvons pas négliger [HO⁻] devant [H₃O⁺].

Equation 4 : C₀ + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}

Injectons 3 dans 4 c'est-à-dire remplacer [OH⁻] par $\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ on aura :

$$C_0 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

Multiplions cette expressions par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ on aura

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} C_0 + \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} [H_3O^+]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad \text{ou encore}$$

$$C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} + Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 \quad \text{ou alors } [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} - Ke = 0$$

Equation du deuxième degré de la forme $ax^2 + bx + c$, sa résolution revient à calculer le discriminant $\Delta = b^2 - 4ac$.

Par analogie on aura $a = 1$, $b = -C_0$ et $c = -Ke$

Donc $\Delta = b^2 - 4ac = C_0^2 + 4Ke$, Si $\Delta > 0$: Deux solutions à l'équation $S = \{(-b - \text{racine}(\Delta))/2a, (-b + \text{racine}(\Delta))/2a\}$.

La solution envisageable est $(-b + \text{racine}(\Delta))/2a$. car $C_0 > 0$ $[H_3O^+]_{\text{éq}} > 0$

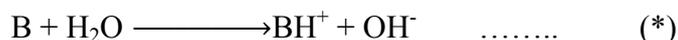
$$\text{Donc on aura : } [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2}$$

$$\text{Au final : } \text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \right) \quad \text{si } \text{pH} > 6.5$$

II.12.3. pH d'une solution d'une monobase forte

1- Réaction chimique

La base **B** étant **forte**, elle est **complètement** protonée dans l'eau :



t0	C_0	Excés	0	0
téq	C_0	Excés	C_0	C_0

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: H_3O^+ , BH^+ , HO^-

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 3 inconnues : $[BH^+]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite 3 équations.

-Bilan matière (BM) sur la base : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$

(Base forte, protonation complète $[B]_{\text{éq}} = 0$)

-Bilan d'électroneutralité (EN) : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $K_e = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

On remplace (1) dans (2) on aura : $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0 \dots\dots\dots(4)$

4-Approximations

B base forte $\Rightarrow [HO^-] \gg \gg [H_3O^+]$,

Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$ si $[HO^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (5)

On utilise la relation (3) dans (5). C'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \text{ donc } [H_3O^+] \frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \cdot [H_3O^+] \text{ et } K_e \geq 10 [H_3O^+]^2 \text{ d'où}$$

$$\frac{K_e}{10} \geq [H_3O^+]^2 \text{ ou } 10^{-15} \geq [H_3O^+]^2 \text{ alors } [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \text{ et finalement}$$

$$[H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ et donc } pH \geq 7.5$$

A cette approximation, en négligeant $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$, la relation (4) devient :

$$C_0 = [HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[OH^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{C_0}$$

soit : $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{C_0} = -(\log K_e - \log C_0) = -\log K_e + \log C_0$ (car $\log(a/b) = \log a - \log b$)

Et finalement : **$pH = pK_e + \log C_0 = 14 + \log C_0$** si $pH \geq 7.5$

Si l'approximation n'est pas vérifiée c'est-à-dire

$[H_3O^+] > 10 [HO^-]$ ou $pH < 7.5$, nous nous pouvons pas négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$.

Equation 4 : $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$

Injectons 3 dans 4 c'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$$

Multiplions cette expressions par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ on aura

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ ou encore}$$

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ ou alors } [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} - K_e = 0$$

Equation du deuxième degré de la forme $ax^2 + bx + c$, sa résolution revient à calculer le discriminant $\Delta = b^2 - 4ac$.

Par analogie on aura $a = 1$, $b = C_0$ et $c = -K_e$

Donc $\Delta = b^2 - 4ac = C_0^2 + 4Ke$, Si $\Delta > 0$: Deux solutions à l'équation $S = \{(-b - \text{racine}(\Delta))/2a, (-b + \text{racine}(\Delta))/2a\}$.

La solution envisageable est $(-b + \text{racine}(\Delta))/2a$. car $C_0 > 0$ $[H_3O^+]_{\text{éq}} > 0$

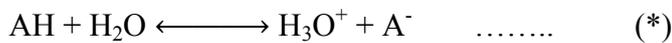
Donc on aura : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2}$

Au final : $\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \right)$ si $\text{pH} < 7.5$

II.12.4. pH d'une solution d'un acide faible

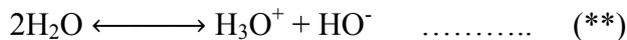
1- Réaction chimique

L'acide AH, étant faible, il est partiellement dissocié dans l'eau :



t0	C_0	Excès	0	0
téq	$C_0 - x$	Excès	x	x

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: A^- , AH, HO^- , H_3O^+

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 4 inconnues : $[A^-]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$, $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et $[AH]_{\text{éq}}$ ce qui nécessite 4 équations.

-Bilan matière (BM) : $C_0 = [HA]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} \dots\dots(1)$

(AH acide faible, dissociation partielle de AH)

- Bilan d'électroneutralité (EN) : $[A^-]_{\text{éq}} + [HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $Ke = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots(3)$

-La constante d'acidité(Ka) : $Ka = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \dots\dots(4)$

4-Approximations

1^{ère} approximation

Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg \gg [HO^-]$,

Nous pouvons négliger $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \geq 10 [HO^-]$(5)

On utilise la relation (3) dans (5). En multipliant les deux membres de l'inéquation (5) par $[H_3O^+]$, on obtient:

$$[H_3O^+]^2 \geq 10 [H_3O^+] \cdot [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 K_e$$

À 25°C, $K_e = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^{-13}$ et $[H_3O^+] \geq 10^{-6.5}$ M soit $pH \leq 6.5$.

A cette approximation, en négligeant $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$, la relation (2) devient :

$$[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots(6)$$

2^{ème} approximation

AH est un acide faible peu dissocié $\Rightarrow [AH] \gg \gg [A^-]$

Nous pouvons négliger $[A^-]$ devant $[AH]$ si : $[AH] \geq 10 [A^-]_{\text{éq}}$

ou encore $\frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}} \geq 10$, il vient, $\frac{[A^-]}{[AH]} \leq 10^{-1} \dots\dots(7)$

comparons (4) et (7)

$$\text{On a } K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]}{[AH]} \text{ donc } \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-]}{[AH]} \leq 10^{-1} \text{ et } \log\left(\frac{K_a}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}\right) \leq \log(10^{-1})$$

$$\Rightarrow \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1 \text{ car } \log(a/b) = \log a - \log b$$

On aura $-\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$ et finalement $pH \leq pK_a - 1$.

A cette approximation ($[AH]_{\text{éq}} \gg \gg [A^-]_{\text{éq}}$), la relation (1) devient

$$C_0 = [AH] \dots\dots\dots(8)$$

1^{ère} approximation + 2^{ème} approximation : remplaçons (6) et (8) dans (4)

C'est-à-dire remplacer $[AH]$ par C_0 et $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ dans $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$

$$\text{On aura : } K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_3O^+]}{C_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a C_0$$

$$\text{Donc } [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} \text{ ou } [H_3O^+] = (K_a \cdot C_0)^{1/2} \text{ donc } -\log [H_3O^+] = -\log (K_a \cdot C_0)^{1/2}$$

$$\text{Donc } pH = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log C_0) \text{ et finalement}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) \text{ si } pH \leq 6.5 \text{ et } pH \leq pK_a - 1$$

Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée, on applique que la 1^{ère} approximation, c'est-à-dire $pH \leq 6.5$ et $pH > pK_a - 1$, nous nous ne pouvons pas donc négliger $[A^-]$ devant $[AH]$

Equation (1) $C_0 = [HA]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} \Rightarrow [AH] = C_0 - [A^-]$

De la première approximation on $[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$ donc

$[AH] = C_0 - [H_3O^+] \dots\dots\dots(9)$

Remplaçons (6) et (9) dans (4) c'est-à-dire remplacer $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ et $[AH]$ par $C_0 - [H_3O^+]$

dans $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ on aura $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_3O^+]}{C_0 - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$

$\Rightarrow K_a (C_0 - [H_3O^+]) = [H_3O^+]^2$ et $[H_3O^+]^2 - K_a C_0 + [H_3O^+] \cdot K_a = 0$ donc

$[H_3O^+]^2 + K_a \cdot [H_3O^+] - K_a C_0 = 0$, Equation de deuxième degré sa résolution donne :

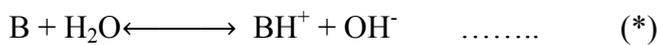
$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2}$ donc au final $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2} \right)$

$pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2} \right)$ si $pH \leq 6.5$

II.12.5. pH d'une solution d'une base faible

1- Réaction chimique

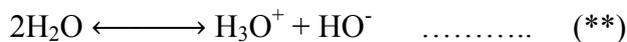
La base **B** étant **faible**, elle est **partiellement** protonée dans l'eau :



$t_0 \quad C_0 \quad \text{Excès} \quad 0 \quad 0$

$t_{\text{éq}} \quad C_0 - x \quad \text{Excès} \quad x \quad x$

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les espèces présentes en solution aqueuse: H_3O^+ , BH^+ , HO^- , B

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 4 inconnues : $[BH^+]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $B_{\text{éq}}$ ce qui nécessite 4 équations.

-Bilan matière (BM) sur la base : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$

- Bilan d'électroneutralité (EN) : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $K_e = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

-La constante de basicité (Kb) : $K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(4)$

-La constante d'acidité(Ka) : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(5)$

4-Approximations

1^{ère} approximation

Milieu basique $\Rightarrow [HO^-] \gg \gg [H_3O^+]$,

Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$ si $[HO^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (6)

On utilise la relation (3) dans (6). C'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura

$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] \frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+]$. $[H_3O^+]$ et $K_e \geq 10 [H_3O^+]^2$ d'où

$\frac{K_e}{10} \geq [H_3O^+]^2$ ou $10^{-15} \geq [H_3O^+]^2$ alors $[H_3O^+]^2 \leq 10^{-15}$ et finalement

$[H_3O^+] \leq 10^{-7.5}$ et donc $pH \geq 7.5$

A cette approximation, en négligeant $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$, la relation (2) devient :

$[HO^-]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(7)$

2^{ème} approximation

Base faible peu protonée $\Rightarrow [B] \gg \gg [BH^+]$

Nous pouvons négliger $[BH^+]$ devant $[B]$ si $[B] \geq 10 [BH^+]$ (8)

ou encore $\frac{[B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \geq 10, \dots\dots\dots(8)$

injectons (5) et (8)

$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}}$, donc $\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \geq 10$ et $\log \left(\frac{K_a}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \right) \geq \log (10)$

$\Rightarrow \log K_a - \log [H_3O^+] \geq 1$ car $\log(a/b) = \log a - \log b$

On aura $-\log [H_3O^+] \geq -\log K_a + 1$ et finalement $pH \geq pK_a + 1$.

A cette approximation ($[AH]_{\text{éq}} \gg \gg [A^-]_{\text{éq}}$), la relation (1) devient

$C_0 = [B] \dots\dots\dots (9)$

1^{ère} approximation + 2^{ème} approximation : remplaçons (3), (7) et (9) dans (4) c'est-à-dire

remplacer dans $K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$, K_b par K_e/K_a , $[BH^+]$ par $[OH^-]$ et $[B]$ par C_0 .

On aura $\frac{Ke}{ka} = \frac{[OH^-]^2}{[C_0]}$, on multiplie et on divise par $(Ke)^2$ c'est-à-dire $([HO^-].[H_3O^+])^2$ ou $[HO^-]^2.[H_3O^+]^2$ on aura $\frac{Ke}{ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \cdot \frac{[OH^-]^2[H_3O^+]^2}{[OH^-]^2[H_3O^+]^2} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{Ke^2}{C_0[H_3O^+]^2}$

Donc $\frac{Ke}{ka} = \frac{Ke^2}{C_0[H_3O^+]^2} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{Ke^2.Ka}{C_0.Ke} = \frac{Ke.Ka}{C_0}$ donc $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ke.Ka}{C_0}}$ ou encore

$[H_3O^+] = \left(\frac{Ke.Ka}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ donc $-\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{Ke.Ka}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ et $pH = \frac{1}{2} (-\log ke -\log ka + \log C_0)$

Finalement $pH = \frac{1}{2} (pKe + pKa + \log C_0)$ si $pH \geq 7.5$ et $pH \geq pKa + 1$. Ou alors

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pKa + \log C_0) \text{ si } pH \geq 7.5 \text{ et } pH \geq pKa + 1$$

Si la deuxième l'approximation n'est pas vérifiée, on applique que la deuxième approximation c'est-à-dire $pH \geq 7.5$ et $pH < pKa + 1$.

nous nous pouvons pas négliger $[BH^+]$ devant $[B]$.

Equation 1 : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \Rightarrow [B] = C_0 - [BH^+]$

On utilisant l'équation 7 ($[HO^-]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}}$ on aura :

$$[B] = C_0 - [HO^-] \dots\dots\dots(10)$$

Nous n'appliquons que la première approximation : remplaçons (7) et (10) dans (4) c'est-à-dire remplacer $[BH^+]_{\text{éq}}$ par $[HO^-]$ et B par $C_0 - [HO^-]$ dans $Kb = \frac{[BH^+]_{\text{éq}}.[OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$ on aura :

$Kb = \frac{[OH^-].[OH^-]}{C_0 - [OH^-]}$, on sait $Ke = Kb.Ka$ donc $Kb = \frac{Ke}{Ka}$ donc $\frac{Ke}{Ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}$ et on sait également que $[H_3O^+].[OH^-] = Ke$ donc $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ donc

$$\frac{Ke}{Ka} = \frac{\left[\frac{Ke}{[H_3O^+]}\right]^2}{C_0 - \left[\frac{Ke}{[H_3O^+]}\right]} \text{ donc } . C_0[H_3O^+]^2 - Ke [H_3O^+] - KeKa = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4.KaKeC_0}}{2C_0}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ donc } pH = -\log \left(\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4.KaKeC_0}}{2C_0} \right) \text{ si } pH \geq 7.5$$