

Détermination du pH de la solution d'une base faible

Conditions initiales

On prépare une solution de force ionique inférieure à 0.1, en dissolvant c_T moles par litre d'une base B dans l'eau initialement pure.

Réactions chimiques



Constantes d'équilibre

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} = \frac{\frac{\gamma_{BH^+} [BH^+]}{c^\circ} \frac{\gamma_{OH^-} [OH^-]}{c^\circ}}{\frac{\gamma_B [B]}{c^\circ}}$$

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = \frac{\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+]}{c^\circ} \frac{\gamma_{OH^-} [OH^-]}{c^\circ}$$

ou encore :

$$K'_b = K_b \frac{\gamma_B c^\circ}{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (1)$$

$$K'_w = K_w \frac{c^{02}}{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{OH^-}} = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

Conservation de la matière

$$c_T = [B] + [BH^+] \quad (3)$$

Électroneutralité de la solution

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \quad (4)$$

Concentrations des espèces présentes en fonction du pH

$$(2) \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{K'_w}{[OH^-]} \quad (5)$$

$$(4) \quad \Rightarrow \quad [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$+(5) \quad \Rightarrow \quad [BH^+] = [OH^-] - \frac{K'_w}{[OH^-]} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \Rightarrow [B] = \frac{[BH^+][OH^-]}{K'_b} \\
 +(6) \quad & \Rightarrow [B] = \frac{\left([OH^-] - \frac{K'_w}{[OH^-]}\right)[OH^-]}{K'_b} \quad (7)
 \end{aligned}$$

Résolution analytique

$$\begin{aligned}
 (3) \quad & \Rightarrow [B] + [BH^+] - c_T = 0 \\
 +(6) + (7) \quad & \Rightarrow \frac{\left([OH^-] - \frac{K'_w}{[OH^-]}\right)[OH^-]}{K'_b} + \left([OH^-] - \frac{K'_w}{[OH^-]}\right) - c_T = 0 \\
 & \Rightarrow \frac{([OH^-]^2 - K'_w)}{K'_b} + [OH^-] - \frac{K'_w}{[OH^-]} - c_T = 0 \\
 (\times K'_b) \quad & \Rightarrow [OH^-]^2 - K'_w + K'_b[OH^-] - \frac{K'_b K'_w}{[OH^-]} - K'_b c_T = 0 \\
 (\times [OH^-]) \quad & \Rightarrow [OH^-]^3 - K'_w [OH^-] + K'_b [OH^-]^2 - K'_b K'_w - K'_b c_T [OH^-] = 0 \\
 & \Rightarrow [OH^-]^3 + K'_b [OH^-]^2 - (K'_w + K'_b c_T) [OH^-] - K'_b K'_w = 0 \quad (8)
 \end{aligned}$$

La résolution de l'équation du troisième degré (8) donne la concentration de OH^- , à partir de laquelle on peut calculer la concentration de toutes les autres espèces : H_3O^+ par l'équation (5), BH^+ par l'équation (6) et B par l'équation (7).

Hypothèses simplificatrices

Première hypothèse : la solution de B est basique; son pH est supérieur ou égal à 8; la concentration de OH^- est donc au moins 100 fois plus grande que celle de H_3O^+ :

$$[H_3O^+] \ll [OH^-]$$

On peut négliger H_3O^+ devant OH^- dans l'équation (4) :

$$(4) \quad \Rightarrow [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$$

$$(3) \quad \Rightarrow [B] = c_T - [BH^+] \approx c_T - [OH^-]$$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad &\Rightarrow K'_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_T - [\text{OH}^-]} \\
 &\Rightarrow [\text{OH}^-] \approx \frac{-K'_b + \sqrt{K'_b{}^2 + 4K'_b c_T}}{2} \quad (9)
 \end{aligned}$$

On calcule ensuite la concentration des autres espèces. On vérifie la validité de l'approximation *a posteriori*, en s'assurant le pH calculé est bien supérieur à 8.

Deuxième hypothèse : la solution de base B possède un pH supérieur à 8. De plus la base est faible et n'est que partiellement protonée; alors la quantité de BH^+ est négligeable devant celle de B :

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &\ll [\text{OH}^-] \\
 [\text{B}] &\gg [\text{BH}^+]
 \end{aligned}$$

$$(3) \quad \Rightarrow c_T = [\text{B}] + \cancel{[\text{BH}^+]} \approx c_T$$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad &\Rightarrow K'_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_T} \\
 &\Rightarrow [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K'_b c_T} \quad (10)
 \end{aligned}$$

Pour vérifier la validité de cette approximation *a posteriori*, on doit s'assurer que la fraction protonée de la base est faible, quelques % tout au plus.