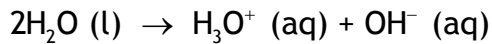
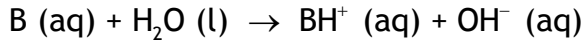


Détermination du pH de la solution d'une base forte

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

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} = \frac{\frac{\gamma_{BH^+} [BH^+]}{c^0} \frac{\gamma_{OH^-} [OH^-]}{c^0}}{\frac{\gamma_B [B]}{c^0}}$$

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = \frac{\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+]}{c^0} \frac{\gamma_{OH^-} [OH^-]}{c^0}$$

ou encore :

$$K'_b = K_b \frac{\gamma_B c^0}{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (1)$$

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

Conservation de la matière

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

Électroneutralité de la solution

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

Hypothèses simplificatrices

Première hypothèse : B est une base forte; son équilibre de protonation est déplacé vers les produits ($K_b > 1$). B est essentiellement entièrement protoné et :

$$[B] \ll [BH^+]$$

$$(3) \quad \Rightarrow \quad c_T \approx [BH^+]$$

$$\begin{aligned}
(4) \quad &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] + c_T = [\text{OH}^-] \\
+(2) \quad &\Rightarrow \frac{K'_w}{[\text{OH}^-]} + c_T = [\text{OH}^-] \\
&\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 - c_T[\text{OH}^-] - K'_w = 0 \\
&\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{c_T \pm \sqrt{c_T^2 + 4K'_w}}{2} \tag{5}
\end{aligned}$$

Ici seule la racine positive possède un sens.

Pour valider a posteriori l'hypothèse, on se sert du résultat pour calculer la concentration de BH^+ par l'équation 4, puis celle de B par l'équation 3. On vérifie ensuite si on a bien

$$[\text{B}] \ll [\text{BH}^+]$$

Deuxième hypothèse : B est une base forte, qui est pratiquement entièrement protonée et de plus, ses solutions ont un pH supérieur à 8:

$$[\text{B}] \ll [\text{BH}^+]$$

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

On a alors :

$$\begin{aligned}
(3) \quad &\Rightarrow c_T \approx [\text{BH}^+] \\
(4) \quad &\Rightarrow c_T \approx [\text{OH}^-] \\
&\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K'_w}{c_T} \tag{6}
\end{aligned}$$

Cette hypothèse additionnelle est validée a posteriori si le pH est supérieur à 8.