

CHAPITRE.V:LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

IV.1.pH et acidité des solutions

Nous allons dans ce paragraphe établir le lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution.

Une solution aqueuse est dite «neutre» si elle contient autant d'ions hydroniums H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .

Une solution est dite «acide» si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- . Une solution est dite «basique» si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ .

A 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$. Soit l'équilibre d'hydrolyse:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

D'après l'expression de K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \cdot K_a$ sachant que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (\text{Eq.1})$$

Pour les raisonnements utilisés dans les réactions acido-basiques, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers, Il s'agit:

- de la loi d'action de masse:

correspondant à l'expression de K_a , constante d'équilibre

- du produit ionique de l'eau ou autoprotolyse de l'eau: K_e

- de l'électroneutralité :

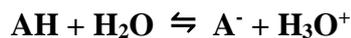
dans cette équation, on écrit l'égalité suivante: la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.

- de la conservation de la matière:

dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée

IV.1.1. Les solutions acides

Soit la réaction acido-basique:



Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH / A⁻ et H₃O⁺ / H₂O. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau:



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution: AH, H₂O, A⁻, OH⁻ et H₃O⁺. Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- La loi d'action de masse: $K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$
- Le produit ionique de l'eau: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$
- La conservation de la matière: $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ avec C_a , la concentration initiale en acide. On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H₃O⁺ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique: $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

En remplaçant [OH⁻] dans l'expression d'électroneutralité, il vient:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

En remplaçant [A⁻] par son expression dans la relation de conservation de la matière,

$$\text{on a: } [\text{AH}] = C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

On a ainsi obtenu une expression pour $[A^-]$ et $[AH]$ qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_a = \frac{\left([H_3O^+] - \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right) \right) x [H_3O^+]}{Ca - [H_3O^+] + \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)}$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+]^2 - K_e)[H_3O^+]}{Ca [H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e}$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+])}{Ca [H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e}$$

$$K_a Ca [H_3O^+] - K_a [H_3O^+]^2 + K_a K_e = [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+]$$

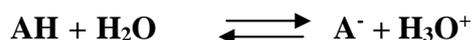
$$[H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] - K_a Ca [H_3O^+] + K_a [H_3O^+]^2 - K_a K_e = 0$$

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + K_a Ca) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H_3O^+ , consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Nous pouvons généralement obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées. Ainsi, nous distinguerons plusieurs cas.

IV.1.1.1.Cas des acides faibles

Soit l'équilibre acido-basique suivant:



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites.

1^{ère} approximation:

Les ions hydroniums produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si la valeur du pH de la solution d'acide est $\leq 6,5$.

2^{ème} approximation:

L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger

$[A^-]$ devant $[AH]$, On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[AH] / [A^-] \geq 10$, Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient:

$$K_a / [H_3O^+] \leq 10^{-1}; \text{ Ce qui correspond à } \log K_a / \log [H_3O^+] \leq -1$$

Il vient alors: $\log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1$ Donc: $-\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$

La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si $pH \leq pK_a - 1$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[A^-]$ devant $[AH]$ (car l'acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient:

$$C_a = [AH], \text{ avec } C_a \text{ la concentration initiale en acide}$$

En négligeant $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, l'équation d'électroneutralité devient:

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

En remplaçant dans la loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

On obtient :
$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]}$$

d'où:
$$[H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$$

alors:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$$

$$\text{si } pH \leq 6,5 \text{ et } pH \leq (pK_a - 1)$$

Cas n°1 :

La première approximation n'est pas vérifiée

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau, Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié.

Nous avons ainsi les équations suivantes:

$$C_a = [AH] \text{ avec } C_a, \text{ concentration initiale en acide } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+]$$

On a ainsi :
$$K_a = ([H_3O^+] - [OH^-]) [H_3O^+] / C_a$$

$$K_a = ([H_3O^+]^2 - [OH^-][H_3O^+]) / C_a = ([H_3O^+]^2 - K_e) / C_a$$
On obtient donc l'équation suivante: $[H_3O^+]^2 = C_a K_a + K_e$

Cas n°2 : La deuxième approximation est vérifiée

La concentration en ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes:

$C_a = [AH] + [A^-]$ avec C_a : concentration initiale en acide L'électroneutralité:
 $[H_3O^+] = [A^-]$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+]$$

En remplaçant $[AH]$ et $[A^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a , il vient $C_a - [A^-] = [AH]$ donc $[AH] = C_a - [H_3O^+]$

Nous avons ainsi:
$$K_a = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+]}$$

On obtient ainsi une equation du second degree:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Application:

Calcul d'une solution centimolaire de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ Cl^-$), Comme les ions chlorures Cl^- sont neutres, du point de vue acido-basique, seuls interviennent les ions NH_4^+ dans la détermination du pH. Le pH est celui d'un acide faible:

$pK = 9,2$, introduit à la concentration de 0,01 M, alors:

$$pH = 9,2 / 2 - \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 5,6$$

IV.1.1.2.Cas des acides forts

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. Si sa concentration initiale est

très supérieure à 10^{-7} M, alors les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide, Par voie de conséquence, on néglige les ions hydroxyde OH^- venant de l'eau devant la base conjuguée,

L'équation d'électroneutralité devient ainsi: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

Comme l'acide est entièrement dissocié, nous avons: $[\text{A}^-] \gg [\text{AH}]$ Et par l'équation de conservation de la matière, on a: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$

Ainsi: $\text{pH} = -\log C_a$

Puisqu'au cours de la dissociation de l'eau, la production des ions hydronium H_3O^+ est la même que celle des ions hydroxyde OH^- , on peut considérer que les ions hydronium venant de la dissociation de l'eau sont négligeables devant ceux venant de la dissociation de l'acide, si et seulement si:

$[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] \geq 10$ soit encore en multipliant le rapport par

$[\text{H}_3\text{O}^+]$, il vient $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \geq 10$ donc :

$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e \geq 10$

C'est-à-dire $\text{pH} \leq 6,5$ car $K_e = 10^{-14}$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Autre raisonnement:

Les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, le seul couple acido-basique existant est en fait $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{pK}_a = -1,75$, C_a est la concentration initiale de la solution d'acide, D'après l'équation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-]/[\text{AH}]$.

On a: $[\text{AH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$; $[\text{H}_2\text{O}]$ correspond pratiquement au nombre de molécules d'eau par litre de solution diluée, soit $1000/18 = 55,5$ (masse d'un litre d'eau/masse molaire d'une molécule d'eau = nombre de mole.L⁻¹)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-]/[\text{AH}] = \text{pK}_a + \log [\text{A}^-] - \log [\text{AH}]$$

$$\text{pH} = -1,75 + \log [\text{H}_2\text{O}] - \log C_a = -1,75 + \log (1000/18) - \log C_a$$

$$\text{pH} = -1,75 + 1,75 - \log C_a$$

Dès lors, on retrouve:

$$\text{pH} = -\log C_a$$

IV.1.1.3.Cas des Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide...) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pK différents, en libérant ses protons, Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

IV.1.1.4.Cas des ampholytes

Les ampholytes sont des espèces qui présentent les deux caractères, acide et base; par exemple l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- est la base du couple $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ et l'acide du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

Soit une solution d'un ampholyte HA^- de concentration c . HA^- est la base du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ (pK_{a1}) et l'acide du couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ (pK_{a2})

On écrit la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort présents dans le milieu:



Sa constante d'équilibre est : $K = [\text{H}_2\text{A}][\text{A}^{2-}] / [\text{HA}^-]^2 = K_{a2} / K_{a1}$

Le bilan de la réaction (1) donne $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$

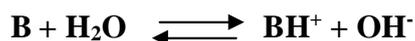
Donc : $K_{a2} \cdot K_{a1} = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}] / [\text{HA}^-])([\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-] / [\text{H}_2\text{A}]) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^{2-}] / [\text{H}_2\text{A}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

d'où:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

IV.1.2.Les solutions de bases

Soit la réaction acido-basique suivante:



Les couples acido-basiques mis en jeu sont BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes: B , H_2O , BH^+ et OH^- ,

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique.

En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1),

de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes:

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \quad (1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \quad (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+], \text{ avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

d'après (3) : $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$

Et d'après (2): $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$

Alors $[BH^+] = (K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]$ (5)

De plus, d'après (4): $[B] = C_b - [BH^+]$

En utilisant (5): $[B] = C_b - [(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]]$ (6)

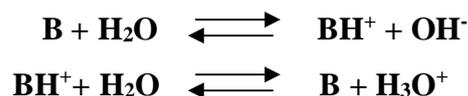
Ainsi: En remplaçant [B] (6) et [BH⁺] (5) dans (1)

On obtient: $[H_3O^+]^3 + (K_a + C_b) [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

IV.1.2.1. Cas des bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante:



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées:

1^{ère} approximation:

La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H₃O⁺ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH⁻. Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le pH ≥ 7.

2^{ème} approximation:

La base est suffisamment faible, alors, la concentration [BH⁺] est négligeable devant celle de [B]. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si [B] / [BH⁺] ≥ 10. En utilisant la loi d'action de masse: $K_a / [H_3O^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $\text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$

Si les deux approximations sont vérifiées alors:

- L'équation d'électroneutralité (1)

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \quad \text{devient:}$$

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

- L'équation de conservation de la matière (2)

$$C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad \text{devient:} \quad C_b = [\text{B}]$$

- La loi d'action de masse (3)

$$K_a = [\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+] \quad \text{devient:} \quad K_a = C_b \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = C_b [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e$$

$$\text{Et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$\text{il vient} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a K_e / C_b)}; \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(K_a K_e / C_b)^{1/2} = -1/2 \log(K_a K_e / C_b) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a + 14 + \log C_b) \quad \text{avec} \quad K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc:

$$\text{pH} = 1/2 (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$$

$$\text{Si:} \quad \text{pH} \geq 7 \quad \text{et} \quad \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$$

Cas n°1 : La première approximation n'est plus vérifiée

La concentration des ions hydronium H_3O^+ ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde OH^- . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée. Repartons des équations:

L'équation d'électroneutralité (1):

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

L'équation de conservation de la matière (2) devient:

$$C_b = [\text{B}]$$

La loi d'action de masse (3):

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$$

L'autoprotolyse de l'eau (4):

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14}$$

Nous obtenons alors:

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \quad \text{avec:} \quad [B] = C_b, \quad \text{il vient:}$$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / [BH^+] \quad \text{avec:} \quad [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+], \quad \text{on obtient:}$$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / [OH^-] - [H_3O^+] \quad \text{avec:} \quad [OH^-] = K_e / [H_3O^+].$$

$$\text{Alors } K_a = C_b [H_3O^+] / [(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]]$$

Nous avons donc l'expression suivante:

$$[H_3O^+]^2 = K_a K_e / (C_b + K_a)$$

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Cas n°2: La deuxième approximation n'est plus vérifiée

Si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium H_3O^+ devant les ions hydroxyde OH^- , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière. Nous avons ainsi les équations suivantes:

$$\text{D'après (2)} \quad C_b = [B] + [BH^+]$$

$$\text{D'après (1)} \quad [BH^+] = [OH^-]$$

$$\text{D'après (3)} \quad K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$$

$$\text{D'après (4)} \quad K_e = [OH^-] [H_3O^+]$$

Nous obtenons ainsi:

$$\text{D'après (3)} \quad K_a = (C_b - [BH^+]) \times [H_3O^+] / [BH^+] \quad \text{avec (1)} \quad [BH^+] = [OH^-], \quad \text{il vient}$$

$$K_a = (C_b - [OH^-]) \times [H_3O^+] / [OH^-] \quad \text{avec (4)} \quad [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$$

$$K_a = (C_b - K_e / [H_3O^+]) [H_3O^+] / K_e / [H_3O^+]$$

Nous avons ainsi une équation du second degré:

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de $[H_3O^+]$ et ensuite celle du pH puisque

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Autre raisonnement pour le calcul du pH:

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium H_3O^+ captés est très faible.

Ainsi: $[BH^+] = \varepsilon$ (négligeable), comme il existe des quantités équivalentes d'ion hydroxyde OH^- et d'acide conjugué: alors: $[BH^+] = [OH^-]$

(car la fraction hydrolysée de B est faible). La conservation de la matière:

$$[B] + [BH^+] = C_b$$

$$[B] = C_b \text{ car } [BH^+] = \varepsilon \text{ (} C_b \text{ est la concentration initiale de la solution de base)}$$

Comme:

$$pH = pK_a + \log [B] / [BH^+]$$

$$pH = pK_a + \log C_b / [OH^-]$$

et comme : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-14} / [H_3O^+]$ soit: $\log [OH^-] = pH - 14$.

$$pH = pK_a + \log (C_b / [OH^-]) = pK_a + \log C_b - \log [OH^-] = pK_a + \log C_b - pH - 14$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log C_b)$$

IV.1.2.2. Cas des bases fortes

Soit la réaction



est quantitative et le seul couple qui intervient est H_2O/OH^- de $pK_a = 15,75$.
($14 + \log 55,5$)

$$pH = pK_a + \log [B] / [A]$$

avec ce couple acido-basique, l'expression devient

$$\text{pH} = 15,75 + \log[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

$\text{pH} = 15,75 - 1,75 + \log C_b$ avec $\log [\text{H}_2\text{O}] = 1,75$ et C_b : concentration initiale de base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

Si la concentration totale de $[\text{OH}^-]$ est C_b , alors: $\text{pOH} = -\log C_b$

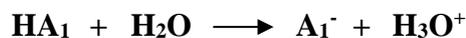
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

Remarque: En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH^- et donc son pH.

IV.2. Calcul des pH des mélanges

IV.2.1. Mélange de deux acides forts

HA_1 est un acide fort de concentration C_1 HA_2 est un acide fort de concentration C_2



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

Espèces en solution A_1^- , A_2^- ; H_3O^+ et OH^- Bilan de matière: $[\text{A}_1^-] = C_1$; $[\text{A}_2^-] = C_2$

Bilan électrique: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = [\text{OH}^-] + C_1 + C_2$

Approximation: $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + C_2$

$$\text{pH} = -\log(C_1 + C_2)$$

IV.2.2. Mélange de deux bases fortes



$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

Bilan de matière: $[B_1H^+] = C_1$ $[B_2H^+] = C_2$

Bilan électrique $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C_1 + C_2$

Approximation $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ **donc:** $[OH^-] = C_1 + C_2$

$$pH = pK_e - \log(C_1 + C_2)$$

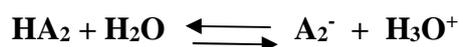
IV.2.3. Mélange d'un acide fort et d'un acide faible

HA_1 est un acide fort de

concentration C_1 HA_2 est

un acide faible de

concentration C_2



$$K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_a = [A_2^-][H_3O^+] / [HA_2]$$

Bilan de matière: $[A_1^-] = C_1$; $[HA_2] + [A_2^-] = C_2$

Bilan électrique: $[H_3O^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-]$

1^{ère} approximation: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ **donc:** $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = C_1 + [A_2^-]$

2^{ème} approximation: $K_a / C_2 < 5 \cdot 10^{-2}$ **donc:** $[HA_2] = C_2$

$$K_a = [A_2^-][H_3O^+] / C_2 \rightleftharpoons [A_2^-] = K_a C_2 / [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = C_1 + K_a C_2 / [H_3O^+]$$

$$D'où: [H_3O^+]^2 - C_1[H_3O^+] - K_a C_2 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})$$

$$\text{pH} = -\log \frac{1}{2} (C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})$$

IV.2.4. Mélange de deux acides faibles



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

Les espèces en solution: A_1^- ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^- ; HA_2 et HA_1

Bilan de matière: $[\text{HA}_1] + [\text{A}_1^-] = C_1$; $[\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] = C_2$

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

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées: $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$;

$$K_{a1}/C_1 < 5,10^{-2}; \quad K_{a2}/C_2 < 5,10^{-2}$$

$$[\text{HA}_1] = C_1 \rightleftharpoons K_{a1} = [\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+] / C_1 \rightleftharpoons [\text{A}_1^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}_2] = C_2 \rightleftharpoons K_{a2} = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / C_2 \rightleftharpoons [\text{A}_2^-] = K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

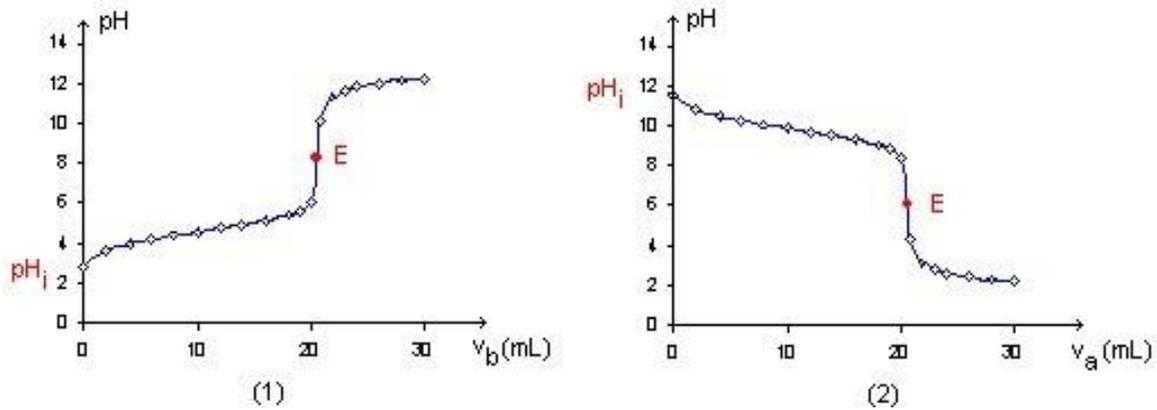
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

IV.3. Titrages acido-basiques

Titre une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'acide dans cette solution. On utilise pour cela une solution de base de concentration connue appelée solution titrante. Allure générale de la courbe de titrage, (Suivi pH métrique).



A l'équivalence E, la quantité de matière de l'espèce à titrer et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès dans le bécher; après l'équivalence la solution titrante est en excès dans le bécher. On écrira à l'équivalence E: Quantité de matière d'acide = Quantité de matière de base soit: $C_a V_a = C_b V_b$.

IV.3.2. Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO⁻

L'équation de la réaction de neutralisation est donnée comme suit:



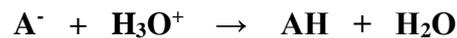
La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO⁻ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A⁻. Le pH est donc supérieur à 7.

Soit une solution d'acide faible HA d'une concentration C_0 et d'une constante d'acidité K_a et on veut la neutraliser par une base forte OH⁻. Supposons que la quantité de la base ajoutée pendant la neutralisation est $x C_0$, nous pouvons résumer les étapes de neutralisation (titrage) dans le tableau suivant :

x	[AH]	[A _{aq} ⁻]	[OH ⁻]	milieu	pH
x = 0	C ₀			Acide faible	pH = 1/2 (pK _a -logC ₀)
0 < x < 1	C ₀ (1-x)	xC ₀		Solution tampon	pH = pK _a +log (x/1-x)
x=1		C ₀		Base faible	pH = 1/2 (14+pK _a -logC ₀)
x > 1		C ₀	C ₀ (x - 1)	Mélange de base faible et base forte	pH= 14+ log (x-1) C ₀

IV.3.2. Titrage d'une solution de base faible A⁻ par une solution d'acide fort représentée par l'ion H₃O⁺

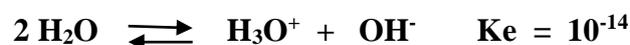
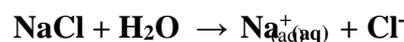
L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A⁻ et H₃O⁺ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide faible AH. Le pH est donc inférieur à 7.

IV.3.3. Titrage d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort).

Soit la réaction de neutralisation suivante:



(Na⁺_(aq) ne modifie pas le pH de la solution: Na⁺ est inactive)

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7};$$

$$\text{pH} = 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

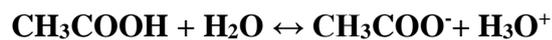
Conclusion: Les sels d'acides forts et de bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH, la solution reste neutre.

IV.3.4. Diagramme de prédominance des espèces

Une espèce X prédomine sur une espèce Y si $[\text{X}] > [\text{Y}]$.

Une espèce X est majoritaire devant une espèce Y si $[\text{X}] \gg [\text{Y}]$; on fixe usuellement $[\text{X}] \gg 10[\text{Y}]$.

Soit un monoacide faible CH_3COOH :



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

$$\text{Alors: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left[\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right] \dots \dots \dots (1)$$

*Pour $\text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$.

* $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \geq 10 \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ La forme CH_3COOH est

prédominante (majoritaire).

(1) $\rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ est prédominante dans la zone de pH: $0 < \text{pH} < \text{p}K_a - 1$.

*L'inverse $[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \geq 10 \rightarrow$ l'espèce CH_3COO^- devient majoritaire dans la zone de pH: $\text{p}K_a + 1 < \text{pH} < 14$.

*Dans la zone $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$ aucune espèce n'est majoritaire, d'où le diagramme de répartition des espèces lors de la mise de l'acide CH_3COOH en fonction de pH.



Pour un diacide exemple H₂A



IV.4. Les solutions «Tampon»

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée. Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée. Le pH est donné par:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (1)$$

Le pH d'une solution est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport [B] / [A].

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport [B] / [A] comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique:



Si à un tel mélange équimolaire de pH=7,2, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1M, le pH devient:

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{(1 - 0,1)}{(1 + 0,1)} = 7,1$$

Si on dissout 0,1mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH

passé de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1mole.L^{-1} et d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$) à 1mole.L^{-1} , le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH. Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ».

La loi de Le Châtelier explique un tel phénomène:

L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydroniums H_3O^+ , qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido- basique de pK voisin du pH recherché.

Le mélange acide-base: acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à $\text{pH}=5$. A $\text{pH}=9$, on utilise plutôt le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

IV.5.Exercices d'application:

- 1) Calculons le pH d'une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{pK} + \log [\text{B}] / [\text{A}] = 3,75 + \log (0,1 / 0,4) = 3,14$

- 2) Déterminons le pH:

- a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M
b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M à une solution d'acide acétique et l'acétate de sodium $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1$ M. ($\text{pK}_a = 4,8$) Réponses :
- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01$ M alors $\text{pH} = - \log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2$
b) Tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01)] = 4,71$

- 3) Déterminons le pH:

- a) d'une solution de NaOH à 0,01 M
b) d'un mélange d'une solution de NaOH à 0,01 M à une solution d'acide

acétique et d'acétate de sodium

c) $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponse:

a) solution de soude dans l'eau (H_2O). $[\text{OH}^-] = 0,01\text{M}$

comme $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2$ et $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$

b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 + 0,01)/(0,1 - 0,01)] = 4,88$

4) Comment préparer une solution tampon de 1 L avec un $\text{pH} = 4,50$ à l'aide d'acide acétique pur et une solution de soude NaOH à 1 M?

Données: densité de la solution d'acide acétique pur $d = 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et la masse molaire de l'acide acétique $= 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\text{pK}_a = 4,8$

Réponse:

Par définition: $\text{pH} = 4,5 = 4,8 + \log ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$

alors: $\log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 4,5 - 4,8 = -0,30$

et donc: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-0,30} = 0,50$

Prenons un mélange d'une mole d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 0,50 mole de sa base conjuguée $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de façon à avoir le rapport égal à 0,50. Il faudra au total 1,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1+0,50). Pour obtenir le $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à partir de la solution d'acide pur, il faudra neutraliser l'acide acétique avec la soude NaOH à 1M.

Calculons le volume de solution d'acide acétique pur correspondant à 1,50 mole:

$$1,50 \text{ mol} \times 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 85,86 \text{ mL}$$

Pour obtenir 0,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, il faut autant de mole de NaOH:

0,50 mole de NaOH, soit 500 ml de la solution NaOH 1 M.

Ainsi, il faudra ajouter 500 mL de la solution de NaOH à 1M à 85,86 mL de solution d'acide acétique pur. Cette solution sera ensuite diluée à 1L avec de l'eau distillée.

IV.6.Récapitulatif des calculs du pH:

Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique sont données dans le

tableau suivant:

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$

Avec C_a : concentration en acide et C_b : concentration en base

IV.7. Les indicateurs colorés:

Un indicateur est un acide faible HIn qui possède une couleur et dont la base correspondante In^- possède une couleur différente.

On peut considérer que:

- a)** La couleur de HIn prédomine dès qu'il y a 10 fois plus de HIn que de In^- dans le milieu, c. à.d. dès que :

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10} \iff \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < -1 \iff \text{pH} < \text{pK}_a - 1 \quad (1)$$

- b)** La couleur de In^- prédomine dès qu'il y a dix fois plus de In^- que HIn dans le milieu, c.à.d. dès que:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10 \iff \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 1 \iff \text{pH} > \text{pK}_a + 1 \quad (2)$$

L'intervalle $[\text{pK}_a-1, \text{pK}_a+1]$; ou aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur. Les domaines de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration;

Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateurs colorés	Couleur forme acide	Domaine de virage	pK_a	Couleur forme basique
Méthylorange	rouge	3,2 à 4,4	3,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 à 7,6	7,1	bleue
Tourne-sol	rouge	5,0 à 8,0	6,5	bleue
Phénolphtaléine	incolore	8,2 à 10,0	9,4	rose foncée

IV.8. Le degré de dissociation:

IV.8.1. Définition du degré de dissociation

Le degré de dissociation d'un électrolyte (acide, base ou sel) est donné par:

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

Par « nombre de moles dissociées » on entend le nombre de moles ayant subi:

- la réaction de dissociation dans le cas d'un acide.
- la réaction de dissociation dans le cas d'une base.
- la réaction de dissolution avec scission en ions dans le cas d'un sel.

Par « nombre de moles initiales » on entend le nombre total de moles calculé en supposant qu'il n'y a pas eu d'ionisation.

Exemples:

-Le degré de dissociation d'une solution aqueuse de phénol vaut 10^{-4} . Cela veut dire que sur 10000 molécules de phénol introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée,

($\alpha = 1/10000$). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 9999 molécules de phénol C_6H_5OH et un seul ion phénolate $C_6H_5O^-$ provenant de la réaction de dissociation acide.

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse d'hydroxylamine vaut 10^{-2} . Cela veut dire que sur 100 molécules d'hydroxylamine introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée, ($\alpha = 1/100$). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 99 molécules d'hydroxylamine NH_2OH , un seul ion hydroxyle ammonium NH_3OH^+ provenant de la réaction de dissociation basique.

En divisant dans l'équation précédente le numérateur et le dénominateur par le volume, on obtient

$$\alpha = \frac{[\textit{substance ionisée}]}{[\textit{substance}]_0}$$

Exemples:

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,1 molaire de phénol ($[C_6H_5OH]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$) vaut 10^{-4} . Cela veut dire que dans cette solution on a: $[C_6H_5O^-] = 10^{-5} \text{ mol/l}$,

- ($\alpha = 10^{-5} / 0,1 = 10^{-4}$).

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,01 molaire d'hydroxylamine ($[NH_2OH]_0 = 0,01 \text{ mol/l}$) vaut 10^{-2} . Cela veut dire que dans cette solution on a:

$[NH_3OH^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, ($\alpha = 10^{-4} / 0,01 = 10^{-2}$).

IV.8.2. Signification du degré de dissociation

Comme son nom l'indique, le degré de dissociation mesure jusqu'à quel point une substance est dissociée.

$\alpha = 0$ signifie: pas de dissociation,

$\alpha = 1$ signifie: la dissociation est complète,

$0 \leq \alpha \leq 1$ est le cas général : dissociation partielle,

Le pourcentage de dissociation est donné par $\alpha \times 100$: est le nombre de

moles « dissociés » pour 100 moles « initiales ».

IV.8.3. Cas particuliers:

- Acides forts, bases fortes, sels solubles

$$\alpha = 1$$

- Acides faibles

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0} \iff [H_3O^+] = \alpha [HA]_0$$

Alors l'équation devient:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0 - [H_3O^+]} = \frac{\alpha^2 [HA]_0^2}{[HA]_0 - \alpha [HA]_0} = \frac{\alpha^2 [HA]_0^2}{[HA]_0 (1 - \alpha)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_0}} : \text{Degré de dissociation des acides faibles, valable si}$$
$$\frac{K_a}{[HA]_0} < 10^{-4}$$

- Bases faibles

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[B^-]_0} \iff [OH^-] = \alpha [B^-]_0$$

Alors l'équation devient:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B^-]_0 - [OH^-]} = \frac{\alpha^2 [B^-]_0^2}{[B^-]_0 - \alpha [B^-]_0} = \frac{\alpha^2 [B^-]_0^2}{[B^-]_0 (1 - \alpha)}$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 [B^-]_0}{(1 - \alpha)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{[B^-]_0}} : \text{Degré de dissociation des bases faibles, valable si}$$
$$\frac{K_b}{[B^-]_0} < 10^{-4}$$

Exemples:

HI 0,3 mol/l: $\alpha = 1$

CHCl₂COOH 0,15 mol/l, $K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$: $\alpha = 0,43$

NH₃ 0,2 mol/l, ($pK_b = 4,80$): $\alpha = 8,9 \cdot 10^{-3}$

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 0,01 mol/l ($\text{pK}_b = 2,98$): $\alpha = 0,275$

IV.8.4. Dépendance du degré d'ionisation de la concentration

Prenons à titre d'exemple un acide faible de constante d'acidité K_a :

1°) Si l'équation $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[\text{HB}]_0}}$ est valable, alors nous voyons tout de suite

qu'une diminution de $[\text{HB}]_0$ provoque une augmentation de la fraction $\frac{K_a}{[\text{HB}]_0}$,

donc de sa racine carrée et donc de α .

2°) Si l'équation $K_a = \frac{\alpha^2[\text{HB}]_0}{(1-\alpha)}$ est valable, alors la reformulation $\frac{K_a}{[\text{HB}]_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$

permet de se rendre compte qu'une diminution de $[\text{HB}]_0$ provoque une

augmentation de la fraction $\frac{K_a}{[\text{HB}]_0}$

donc de $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$ ce qui n'est pas possible si le numérateur de cet dernière fraction

augmente ou son dénominateur diminue, donc si α augmente:

Le degré de dissociation augmente, si la concentration diminue

On peut se demander ce qui arrive à dilution extrême, c. à. d. quand la concentration de l'acide faible considéré tend vers 0:

Comme K_a est constant, le rapport $\frac{K_a}{[\text{HB}]_0}$ va bientôt dépasser 10^{-4} , puisqu'une fraction

positive augmente quand son dénominateur diminue. Alors l'équation $\frac{K_a}{[\text{HB}]_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

devient valable.

Reformulons-là: $1 - \alpha = \frac{\alpha^2[\text{HB}]_0}{K_a}$

Comme $\alpha < 1$ et K_a est constant, le deuxième membre de cette équation tend vers 0, si $[\text{HB}]_0$ tend vers 0. Mais alors le premier membre doit aussi tendre vers 0, α tend vers 1, l'ionisation est complète.

A dilution extrême, l'ionisation est complète (Ostwald 1889).

