

3. ÉCHELLE DU pKa

Le pKa estime la force d'acidité ou de basicité des espèces chimiques à caractère acidobasique.

4. RELATION ENTRE pH ET pKa

Soit le couple acido-basique (HA/A⁻) :

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

$$\text{Log } K_a = \text{log } [H_3O^+] + \text{log } \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{log } \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

Relation d'Henderson Hasselbach

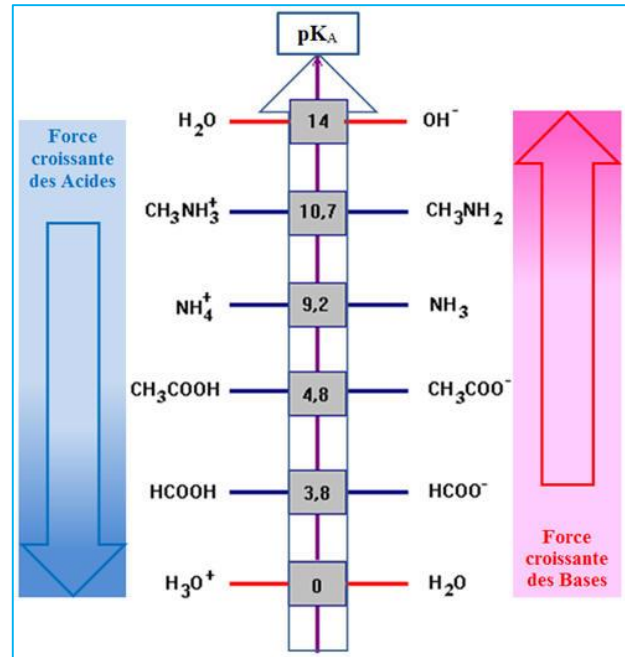


Figure 2: Échelle du pKa

5. DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE DES ESPÈCES EN FONCTION DU pH

A partir de l'équation d'Henderson Hasselbach, pour :

- pH = pKa => [acide] = [base]
- pH < pKa => [acide] > [base]
- pH > pKa => [acide] < [base]

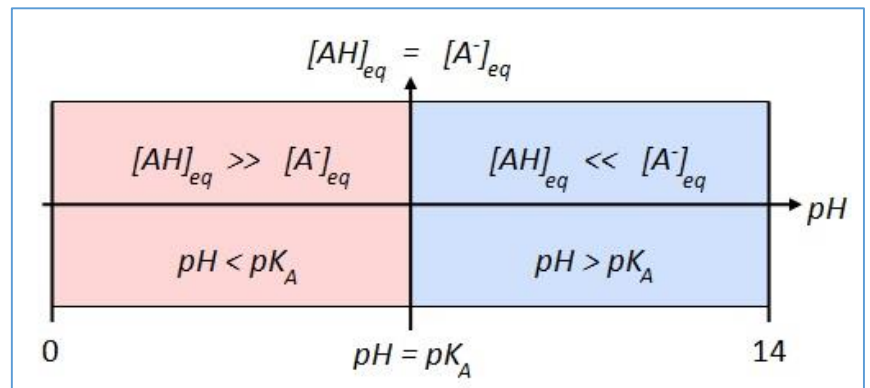


Figure 3: Diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH

6. MESURE EXPÉRIMENTALE DU pH

La mesure du pH peut s'effectuer avec :

- des indicateurs colorés : directement en solution – avec du papier pH – ou des bandelettes pH.
- ou avec un pH-mètre.

II. Équations de pH des solutions simples

1. DÉMARCHE UTILISÉE POUR CALCULER LE pH :

- ✓ Établir les réactions de dissociation
- ✓ Ecrire l'équilibre de l'eau : les constantes sont toujours vérifiées : K_e , K_a et K_b
- ✓ Ecrire le bilan massique : BM
- ✓ Ecrire le bilan électrique : BE

Dans le cas des solutions complexes (coexistence de plusieurs espèces) ; l'équation obtenue est souvent difficile à résoudre, dans ce cas on peut envisager des **approximations**.

2. APPROXIMATIONS ENVISAGEABLES POUR LE CALCUL DU pH :

- ✓ Milieu acide: $[\text{OH}^-] \lll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-]$ négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$
- ✓ Milieu basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \lll [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$ négligeable devant $[\text{OH}^-]$
- ✓ Solution de protolytes partiellement dissociés et pas trop diluée \Rightarrow négliger la fraction dissociée devant la fraction non dissociée.
- ✓ Solution de mélange d'acide et de base: $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ peuvent être négligés devant les concentrations d'acide et de base.

Remarque :

Toutes les approximations doivent être vérifiées après le calcul du pH

pH DE L'EAU PURE



$$\left. \begin{array}{l} \text{(Ke)} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ \text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \end{array} \right\} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

Tableau 1: Variation du pKe et du pH de l'eau pure en fonction de la température

T° C	0	10	20	25	30	40	50	60
pKe	14.950	14.534	14.164	14.000	13.832	13.534	13.262	13.016
pH	7.475	7.267	7.082	7.000	6.716	6.767	6.631	6.508

A. pH D'UNE SOLUTION DE PROTOLYTES FORTS

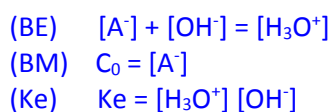
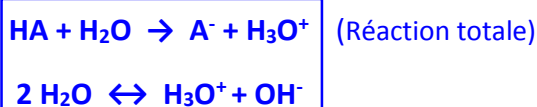
a. Cas d'un mono-acide fort HA

Exemples de mono-acides forts

Tableau 2: Exemples de mono-acides forts

		Réaction de dissociation	Couple acido-basique	pKa
HClO ₄	Acide perchlorique	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$	HClO ₄ / ClO ₄ ⁻	-7
HCl	Acide chlorhydrique	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	HCL / Cl ⁻	-3
HNO ₃	Acide nitrique	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	HNO ₃ / NO ₃ ⁻	-1

Soit C₀ moles d'un acide fort HA introduit à l'état pur dans 1 L d'eau et sans variation de volume. Calculer le pH de la solution ainsi obtenue.



On remplace dans le (BE) :

$$C_0 + K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$C_0 [\text{H}_3\text{O}^+] + K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0 \quad \text{Equation du second degré } (\Delta = C_0^2 + 4 K_e)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2}$$

Il s'agit de la racine positive qui possède un sens physique

$$\text{pH} = \log 2 - \log(C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e})$$

L'équation peut être simplifiée par des approximations

Si la solution est suffisamment concentrée, elle sera fortement acide et en conséquence:

$$[\text{OH}^-] \lll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow (\text{BE}) \quad [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C_0$$

$$\text{pH} = -\log C_0 = p C_0$$

En pratique, on peut considérer:

- ✓ $\text{pH} = -\log C_0 = p C_0$ pour $p C_0 < 6$ ($[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$)
- ✓ $\text{pH} = \log 2 - \log(C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e})$ pour $6 < p C_0 < 8$ ($[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proches)
- ✓ $\text{pH} = \frac{1}{2} p K_e$ pour $p C_0 > 8$ ($[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$)

b. Cas d'une mono-base forte B
Exemples de mono-bases fortes

Tableau 3: Exemples de mono-bases fortes

		Réaction de dissociation	Couple acido-basique	pKa
NaOH	Hydroxyde de sodium ou soude	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	Na^+/NaOH	13,8
KOH	Hydroxyde de potassium ou potasse	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$	K^+/KOH	13,5
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Hydroxyde de baryum	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{OH})_2$	14



Les équations sont établies à partir des équations du cas d'un mono-acide fort en remplaçant pH par pOH avec :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pKe}$$

1. Cas d'une solution concentrée

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log C_0 = \text{pKe} - \text{pC}_0$$

2. Cas d'une solution très diluée

$$\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log(C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke})$$

En pratique, on peut considérer:

- ✓ $\text{pH} = \text{pKe} + \log C_0 = \text{pKe} - \text{pC}_0$ pour $\text{pC}_0 < 6$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$)
- ✓ $\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log(C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke})$ pour $6 < \text{pC}_0 < 8$ ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ proches)
- ✓ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKe}$ pour $\text{pC}_0 > 8$ ($[\text{OH}^-]_{\text{base}} \ll [\text{OH}^-]_{\text{eau}}$)

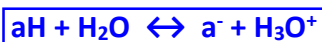
EN RÉSUMÉ

ACIDE FORT (C₀)	
Si : pC ₀ < 6 => Soit [OH ⁻] <<< [H ₃ O ⁺]	pH = -logC ₀
Si : 6 < pC ₀ < 8 => Soit [H ₃ O ⁺] et [OH ⁻] proches	pH = log2 - log(C ₀ + √(C ₀ ² + 4Ke))
Si : pC ₀ > 8 => Soit [H ₃ O ⁺] _{acide} <<< [H ₃ O ⁺] _{eau}	pH = $\frac{1}{2}$ pKe
BASE FORTE (C₀)	
Si : pC ₀ < 6 => Soit [H ₃ O ⁺] <<< [OH ⁻]	pH = pKe + logC ₀
Si : 6 < pC ₀ < 8 => Soit [OH ⁻] et [H ₃ O ⁺] proches	pH = pKe - log2 + log(C ₀ + √(C ₀ ² + 4Ke))
Si : pC ₀ > 8 => Soit [OH ⁻] _{base} <<< [OH ⁻] _{eau}	pH = $\frac{1}{2}$ pKe

B. pH D'UNE SOLUTION DE PROTOLYTES FAIBLES
a. Cas d'un mono-acide faible aH
Exemples de mono-acides faibles

Tableau 4: Exemples de monoacides faibles

		Réaction de dissociation	Couple acido-basique	pKa
HCOOH	Acide méthanoïque ou acide formique	HCOOH + H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + HCOO ⁻	HCOOH/HCOO ⁻	3,75
CH ₃ COOH	Acide éthanoïque ou acide acétique	CH ₃ COOH + H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	4,7
HF	Acide fluorhydrique	HF + H ₂ O ↔ H ₃ O ⁺ + F ⁻	HF/F ⁻	3,2



Réaction partielle



(Ka) $Ka = [a^-][H_3O^+]/[aH]$

(BE) $[H_3O^+] = [OH^-] + [a^-]$

(BM) $[aH] + [a^-] = C_0$

(Ke) $Ke = [H_3O^+][OH^-]$

1. Cas d'une solution concentrée d'un acide faible faiblement dissocié (α < 0.05)

$$\alpha = \sqrt{Ka/C_0}$$

1^{ère} approximation: $[OH^-] \ll \ll [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = [a^-]$ (BE)

2^{ème} approximation: $[a^-] \ll [aH] (\alpha < 0.05) \Rightarrow [aH] = C_0$ (BM)

$$Ka = [H_3O^+]^2/C_0$$
 (Ka)

$$[H_3O^+] = \sqrt{KaC_0}$$

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log C_0$$

On peut avoir aussi:

$$[a^-] = \alpha C_0 \Rightarrow [H_3O^+] = \alpha C_0$$

$$\boxed{pH = -\log \alpha C_0} \quad \text{Quel que soit l'ordre de grandeur de } \alpha$$

2. Cas d'une solution concentrée d'un acide faible fortement dissocié ($\alpha > 0.05$)

$$\alpha = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_0}}{2C_0}$$

$$\text{Approximation: } [OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = [a^-] \quad (\text{BE})$$

$$\Rightarrow [aH] = C_0 - [H_3O^+] \quad (\text{BM})$$

$$\Rightarrow Ka = [H_3O^+]^2 / (C_0 - [H_3O^+]) \quad (\text{Ka})$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - Ka C_0 = 0 \quad (\Delta = Ka^2 + 4 Ka C_0)$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1}{2}(-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_0})$$

$$\boxed{pH = \log 2 - \log(-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_0})}$$

$$\boxed{pH = -\log \alpha C_0} \quad \text{Quel que soit l'ordre de grandeur de } \alpha$$

3. Cas d'une solution diluée d'un acide faible

L'approximation: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ n'est plus valable

$$(\text{BE}) \quad [a^-] = [H_3O^+] - \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$(\text{BM}) \quad [aH] = C_0 - [H_3O^+] + \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$(\text{Ka}) \quad KaC_0 - Ka[H_3O^+] + \frac{KaKe}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]^2 - Ke$$

$$\boxed{[H_3O^+]^3 + Ka[H_3O^+]^2 - (Ke + KaC_0)[H_3O^+] - KaKe = 0} \quad (\text{En pratique pour } 6.5 < pH < 7)$$

b. Cas d'une mono-base faible b

Exemples de mono-bases faibles

Tableau 5: Exemples de mono-bases faibles

		Réaction de dissociation	Couple acido-basique	pKa
NH ₃	Ammoniac	NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,2
C ₂ H ₅ N	Pyridine	C ₂ H ₅ N + H ₂ O ↔ C ₂ H ₅ NH ⁺ + OH ⁻	C ₂ H ₅ NH ⁺ /C ₂ H ₅ N	5,52



Les équations sont établies à partir des équations du cas d'un mono-acide faible en remplaçant pH par pOH et Ka par Kb avec :

$$\checkmark \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{pKe}$$

$$\checkmark \quad \text{pKa} + \text{pKb} = \text{pKe}$$

1. Cas d'une solution concentrée d'une base faiblement dissociée ($\alpha < 0.05$)

$$\alpha = \sqrt{Kb/C_0} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pKe} - \frac{1}{2}\text{pKb} + \frac{1}{2}\log C_0$$

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log \alpha C_0 \quad \text{Quel que soit l'ordre de grandeur de } \alpha$$

2. Cas d'une solution concentrée d'une base faible fortement dissociée ($\alpha > 0.05$)

$$\alpha = \frac{-Kb + \sqrt{Kb^2 + 4KbC_0}}{2C_0} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log(-Kb + \sqrt{Kb^2 + 4KbC_0})$$

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log \alpha C_0 \quad \text{Quel que soit l'ordre de grandeur de } \alpha$$

3. Cas d'une solution diluée de base faible

L'approximation: $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ n'est plus valable

$$[\text{OH}^-]^3 + Kb[\text{OH}^-]^2 - (Ke + KbC_0)[\text{OH}^-] - KbKe = 0 \quad (\text{En pratique pour } 7 < \text{pH} < 7.5)$$

EN RÉSUMÉ

ACIDE FAIBLE ($\alpha C_0, Ka$)	
$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\alpha < 0.05$	$\text{pH} = -\log \alpha C_0$ $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pKa} - \frac{1}{2}\log C_0$
$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\alpha > 0.05$	$\text{pH} = -\log \alpha C_0$ $\text{pH} = \log 2 - \log(-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_0})$
$[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proches	$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + Ka[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (Ke + KaC_0)[\text{H}_3\text{O}^+] - KaKe = 0$
BASE FAIBLE ($\alpha C_0, Kb$)	
$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ et $\alpha < 0.05$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log \alpha C_0$ $\text{pH} = \text{pKe} - \frac{1}{2}\text{pKb} + \frac{1}{2}\log C_0$
$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ et $\alpha > 0.05$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log \alpha C_0$ $\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log(-Kb + \sqrt{Kb^2 + 4KbC_0})$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ proches	$[\text{OH}^-]^3 + Kb[\text{OH}^-]^2 - (Ke + KbC_0)[\text{OH}^-] - KbKe = 0$

III. Équations de pH des solutions de mélanges

- ✓ Mélange de protolytes de même nature
 - Mélange de deux acides forts ou de deux bases fortes
 - Mélange d'acide fort et d'acide faible ou de base forte et d'acide faible
 - Mélange de deux acides faibles ou de deux bases faibles

- ✓ Mélange de protolytes de natures différentes (solutions de sels)
 - Mélange d'acide fort et de base forte
 - Mélange d'acide faible et de base forte ou de base forte et d'acide faible
 - Mélange d'acide faible et de base faible

Dans un mélange, il est important de considérer :

- ✓ La dilution des diverses espèces dans la solution du mélange (variation des concentrations par dilution)

Dans un mélange de protolytes de même nature, il est important de considérer :

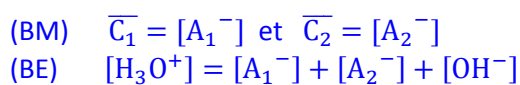
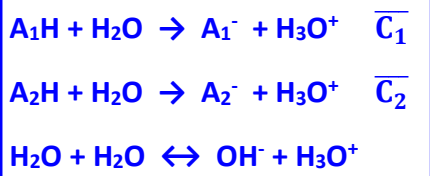
- ✓ L'addition d'ions communs à l'origine du déplacement des équilibres acido-basiques dans le sens de leur consommation et la diminution des coefficients de dissociation

Dans un mélange de protolytes de natures différentes, il est important de considérer :

- ✓ La consommation de l'espèce acide par la base si la « normalité » de l'acide est inférieure à celle de la base et inversement.

A. pH D'UN MÉLANGE DE PROTOLYTES DE MÊME NATURE

a. Cas d'un mélange de deux acides forts A_1H et A_2H



1. Pour $p\bar{C}_1$ et $p\bar{C}_2 < 6$:

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = \bar{C}_1 + \bar{C}_2$$

$$pH = -\log(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)$$

Remarques :

- ✓ Si $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2$ (pH d'une solution simple d'un monoacide fort) $\Rightarrow pH = -\log\bar{C}_1$
- ✓ Si $\bar{C}_2 \gg \bar{C}_1$ (pH d'une solution simple d'un monoacide fort) $\Rightarrow pH = -\log\bar{C}_2$
- ✓ Si $\bar{C}_1 = \bar{C}_2$ (pH d'une solution simple d'un **diacide fort**) $\Rightarrow pH = -\log 2\bar{C}$

2. Pour $p\bar{C}_1$ et $p\bar{C}_2$ entre 6 et 8 :

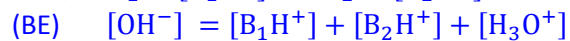
L'approximation $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est plus valable.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \bar{C}_1 + \bar{C}_2 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{+(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + \sqrt{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2 + 4K_e}}{2}$$

$$\text{pH} = \log 2 - \log[(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + \sqrt{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2 + 4K_e}] \quad \text{Cas le plus général}$$

b. Cas d'un mélange de deux bases fortes B_1 et B_2



1. Pour $p\bar{C}_1$ et $p\bar{C}_2 < 6$:

$$\text{pH} = pK_e + \log(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)$$

Remarques :

- ✓ Si $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2$ (pH d'une solution simple d'une monobase forte) $\Rightarrow \text{pH} = pK_e + \log \bar{C}_1$
- ✓ Si $\bar{C}_2 \gg \bar{C}_1$ (pH d'une solution simple d'une monobase forte) $\Rightarrow \text{pH} = pK_e + \log \bar{C}_2$
- ✓ Si $\bar{C}_2 = \bar{C}_1$ (pH d'une solution simple d'une dibase forte) $\Rightarrow \text{pH} = pK_e + \log 2\bar{C}$

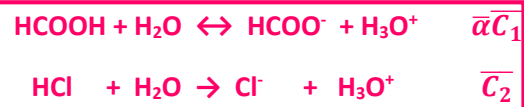
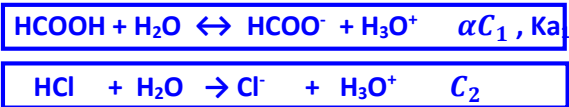
2. Pour $p\bar{C}_1$ et $p\bar{C}_2$ entre 6 et 8 :

$$\text{pH} = pK_e - \log 2 + \log[(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + \sqrt{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2 + 4K_e}] \quad \text{Cas le plus général}$$

EN RÉSUMÉ

MÉLANGE D'ACIDES FORTS A_1H (\bar{C}_1) et A_2H (\bar{C}_2)	
$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$	$\text{pH} = -\log(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)$
$[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proches	$\text{pH} = \log 2 - \log[(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + \sqrt{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2 + 4K_e}]$
MÉLANGE DE BASES FORTES B_1 (\bar{C}_1) et B_2 (\bar{C}_2)	
$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$	$\text{pH} = pK_e + \log(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)$
$[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proches	$\text{pH} = pK_e - \log 2 + \log[(\bar{C}_1 + \bar{C}_2) + \sqrt{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2 + 4K_e}]$

Remarque nécessaire pour le calcul du pH dans les cas suivants
Variation de α avec l'addition d'un ion commun

 Exemple: Mélange d'HCOOH (C_1, K_{a1}) et d'HCl (C_2)

 Nouveau α : Recul d'ionisation

$$\begin{array}{l} \text{(BM)} \quad \bar{C}_1 = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] \text{ et } \bar{C}_2 = [\text{Cl}^-] \\ \text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \\ \text{(Ka}_1) \quad K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \end{array}$$

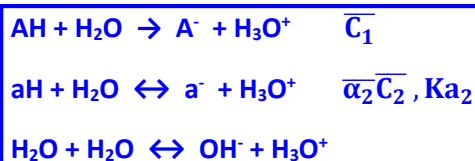
$$\begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = \bar{C}_2 + \bar{\alpha} \bar{C}_1 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a1}(\bar{C}_1 - \bar{\alpha} \bar{C}_1)}{\bar{\alpha} \bar{C}_1} \\ \bar{C}_2 + \bar{\alpha} \bar{C}_1 = \frac{K_{a1}(\bar{C}_1 - \bar{\alpha} \bar{C}_1)}{\bar{\alpha} \bar{C}_1} \end{array}$$

$$\bar{\alpha} < 0.05$$

$$\bar{\alpha} = \frac{-\bar{C}_2 + \sqrt{(\bar{C}_2)^2 + 4K_{a1}\bar{C}_1}}{2\bar{C}_1}$$

$$\bar{\alpha} > 0.05$$

$$\bar{\alpha} = \frac{-(\bar{C}_2 + K_{a1}) + \sqrt{(\bar{C}_2 + K_{a1})^2 + 4K_{a1}\bar{C}_1}}{2\bar{C}_1}$$

c. Cas d'un mélange d'acide fort AH et d'acide faible aH


$$\begin{array}{l} \text{(BM)} \quad \bar{C}_1 = [\text{A}^-] \text{ et } \bar{C}_2 = [\text{aH}] + [\text{a}^-] \\ \text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{a}^-] + [\text{OH}^-] \\ \text{(Ka}_2) \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}^-]}{[\text{aH}]} \end{array}$$

 1/ Cas général où l'on considère les deux acidités ($\bar{C}_1 \approx \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2$)

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

$$\begin{array}{l} \text{(BM)} \quad [\text{a}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \bar{C}_1 \\ \text{(BE)} \quad [\text{aH}] = \bar{C}_2 + \bar{C}_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{(Ka}_2) \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - \bar{C}_1)}{\bar{C}_1 + \bar{C}_2 - [\text{H}_3\text{O}^+] } \end{array}$$

$$\text{pH} = \log 2 - \log [(\bar{C}_1 - K_{a2}) + \sqrt{(\bar{C}_1 - K_{a2})^2 + 4K_{a2}(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)}]$$

 On peut aussi considérer que les protons dans le mélange proviennent de la dissociation totale de l'acide fort (\bar{C}_1) et de la dissociation partielle de l'acide faible ($\bar{\alpha}_2 \bar{C}_2$).

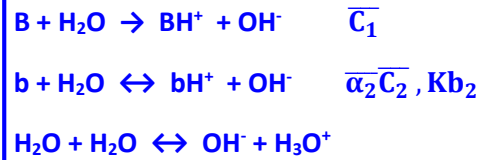
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2$$

$$\text{pH} = -\log(\bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2)$$

2/ Cas où l'on ne considère que l'une des deux acidités

- ✓ Si $\overline{C}_1 \gg \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ (pH imposé par l'acide fort) $\Rightarrow \text{pH} = -\log \overline{C}_1$
- ✓ Si $\overline{C}_1 \ll \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ (pH imposé par l'acide faible) $\Rightarrow \text{pH} = -\log \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$

d. Cas d'un mélange de base forte B et de base faible b


 1/ Cas général où l'on considère les deux basicités ($\overline{C}_1 \approx \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$)

$$\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log[(\overline{C}_1 - \text{Kb}_2) + \sqrt{(\overline{C}_1 - \text{Kb}_2)^2 + 4\text{Kb}_2(\overline{C}_1 + \overline{C}_2)}]$$

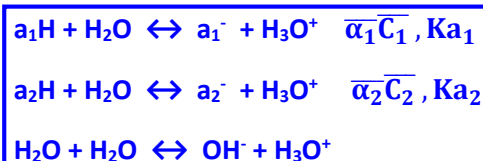
$$\text{pH} = \text{pKe} + \log(\overline{C}_1 + \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2)$$

2/ Cas où l'on ne considère que l'une des deux basicités

- ✓ Si $\overline{C}_1 \gg \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ (pH imposé par la base forte) $\Rightarrow \text{pH} = \text{pKe} + \log \overline{C}_1$
- ✓ Si $\overline{C}_1 \ll \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ (pH imposé par la base faible) $\Rightarrow \text{pH} = \text{pKe} + \log \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$

EN RÉSUMÉ

MÉLANGE D'UN ACIDE FORT AH (\overline{C}_1) ET D'UN ACIDE FAIBLE aH ($\overline{\alpha}_2 \overline{C}_2, \text{Ka}_2$)	
$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$	$\text{pH} = -\log(\overline{C}_1 + \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2)$
a. $\overline{C}_1 \gg \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = -\log \overline{C}_1$
b. $\overline{C}_1 \ll \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = -\log \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ ou $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_2 - \frac{1}{2} \log \overline{C}_2$
c. $\overline{C}_1 \approx \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = \log 2 - \log[(\overline{C}_1 - \text{Ka}_2) + \sqrt{(\overline{C}_1 - \text{Ka}_2)^2 + 4\text{Ka}_2(\overline{C}_1 + \overline{C}_2)}]$
MÉLANGE D'UNE BASE FORTE B (\overline{C}_1) ET D'UNE BASE FAIBLE b ($\overline{\alpha}_2 \overline{C}_2, \text{Kb}_2$)	
$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log(\overline{C}_1 + \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2)$
a. $\overline{C}_1 \gg \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log \overline{C}_1$
b. $\overline{C}_1 \ll \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$ ou $\text{pH} = \text{pKe} - \frac{1}{2} \text{pKa}_2 + \frac{1}{2} \log \overline{C}_2$
c. $\overline{C}_1 \approx \overline{\alpha}_2 \overline{C}_2$	$\text{pH} = \text{pKe} - \log 2 + \log[(\overline{C}_1 - \text{Kb}_2) + \sqrt{(\overline{C}_1 - \text{Kb}_2)^2 + 4\text{Kb}_2(\overline{C}_1 + \overline{C}_2)}]$

 e. Cas d'un mélange de deux acides faibles a_1H et a_2H

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

(BM)	$\overline{C}_1 = [\text{a}_1\text{H}] + [\text{a}_1^-]$ et $\overline{C}_2 = [\text{a}_2\text{H}] + [\text{a}_2^-]$
(BE)	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{a}_1^-] + [\text{a}_2^-] + [\text{OH}^-]$
(Ka ₁)	$\text{Ka}_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}_1^-]}{[\text{a}_1\text{H}]}$
(Ka ₂)	$\text{Ka}_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}_2^-]}{[\text{a}_2\text{H}]}$

1/ Cas où les deux acides sont faiblement dissociés ($\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_2 < 0,05$)

$$[a_1H] \approx \bar{C}_1 \text{ et } [a_2H] \approx \bar{C}_2$$

$$\text{(Ka}_1\text{)} \quad [a_1^-] = \frac{Ka_1 \bar{C}_1}{[H_3O^+]} \quad \text{(Ka}_2\text{)} \quad [a_2^-] = \frac{Ka_2 \bar{C}_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = Ka_1 \bar{C}_1 + Ka_2 \bar{C}_2$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(Ka_1 \bar{C}_1 + Ka_2 \bar{C}_2)$$

Remarques :

- ✓ Si $Ka_1 \gg Ka_2$ et $\bar{C}_1 \approx \bar{C}_2 \Rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log Ka_1 \bar{C}_1 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} pKa_1 - \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$
- ✓ Si $Ka_1 \approx Ka_2$ et $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2 \Rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log Ka_1 \bar{C}_1 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} pKa_1 - \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$

2/ Cas où les deux acides sont fortement dissociés ($\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_2 > 0,05$)

$$\text{(Ka}_1\text{)} \quad Ka_1 = \frac{[H_3O^+][a_1^-]}{\bar{C}_1 - [a_1^-]} \quad \Rightarrow \quad [a_1^-] = \frac{Ka_1 \bar{C}_1}{[H_3O^+] + Ka_1}$$

$$\text{(Ka}_2\text{)} \quad Ka_2 = \frac{[H_3O^+][a_2^-]}{\bar{C}_2 - [a_2^-]} \quad \Rightarrow \quad [a_2^-] = \frac{Ka_2 \bar{C}_2}{[H_3O^+] + Ka_2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{Ka_1 \bar{C}_1 [H_3O^+] + Ka_1 \bar{C}_1 Ka_2 + Ka_2 \bar{C}_2 [H_3O^+] + Ka_2 \bar{C}_2 Ka_1}{[H_3O^+]^2 + Ka_1 [H_3O^+] + Ka_2 [H_3O^+] + Ka_1 Ka_2}$$

3/ Cas général

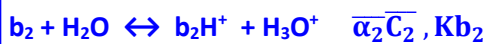
Les protons dans le mélange proviennent des dissociations partielles des deux acides ($\bar{\alpha}_1 \bar{C}_1, \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2$).

$$[H_3O^+] = \bar{\alpha}_1 \bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2$$

$$pH = -\log(\bar{\alpha}_1 \bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2 \bar{C}_2)$$

Remarques :

- ✓ Dans les cas où les deux acides sont faiblement dissociés, on néglige la variation des α due au recul d'ionisation et il sera calculé comme suit pour chaque acide faible : $\bar{\alpha} = \sqrt{Ka/\bar{C}}$
- ✓ Dans le cas où l'un ou les deux acide(s) est (sont) fortement dissocié (s), on doit tenir compte du recul d'ionisation, dans ce cas-là, le calcul de α n'est plus aussi simple, il s'agira d'une équation du troisième degré.

f. Cas d'un mélange de deux bases faibles b_1 et b_2

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

 1/ Cas où les deux acides sont faiblement dissociés ($\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2 < 0,05$)

$$pH = pKe + \frac{1}{2} \log(Kb_1\bar{C}_1 + Kb_2\bar{C}_2)$$

Remarques :

- ✓ Si $Kb_1 \gg Kb_2$ et $\bar{C}_1 \approx \bar{C}_2 \Rightarrow pH = pKe + \frac{1}{2} \log Kb_1\bar{C}_1 \Rightarrow pH = pKe - \frac{1}{2} pKb_1 + \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$
- ✓ Si $Kb_1 \approx Kb_2$ et $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2 \Rightarrow pH = pKe + \frac{1}{2} \log Kb_1\bar{C}_1 \Rightarrow pH = pKe - \frac{1}{2} pKb_1 + \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$

 2/ Cas où les deux acides sont fortement dissociés ($\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2 > 0,05$)

$$[OH^-] = \frac{Kb_1\bar{C}_1[OH^-] + Kb_1\bar{C}_1Kb_2 + Kb_2\bar{C}_2[OH^-] + Kb_2\bar{C}_2Kb_1}{[OH^-]^2 + Kb_1[OH^-] + Kb_2[OH^-] + Kb_1Kb_2}$$

3/ Cas général

$$pH = pKe + \log(\bar{\alpha}_1\bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2\bar{C}_2)$$

EN RÉSUMÉ

MÉLANGE DE DEUX ACIDES FAIBLES a_1H ($\bar{\alpha}_1\bar{C}_1, Ka_1$) et a_2H ($\bar{\alpha}_2\bar{C}_2, Ka_2$)	
$[OH^-] \ll [H_3O^+]$	$pH = -\log(\bar{\alpha}_1\bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2\bar{C}_2)$
Si $\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_2 < 0,05$	$pH = -\frac{1}{2} \log(Ka_1\bar{C}_1 + Ka_2\bar{C}_2)$
Si en plus $Ka_1 \gg Ka_2$ et $\bar{C}_1 \approx \bar{C}_2$ ou $Ka_1 \approx Ka_2$ et $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2$ et	$pH = \frac{1}{2} pKa_1 - \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$
MÉLANGE DE DEUX BASES FAIBLES b_1 ($\bar{\alpha}_1\bar{C}_1, Kb_1$) et b_2 ($\bar{\alpha}_2\bar{C}_2, Kb_2$)	
$[H_3O^+] \ll [OH^-]$	$pH = pKe + \log(\bar{\alpha}_1\bar{C}_1 + \bar{\alpha}_2\bar{C}_2)$
Si $\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_2 < 0,05$	$pH = pKe + \frac{1}{2} \log(Kb_1\bar{C}_1 + Kb_2\bar{C}_2)$
Si en plus $Kb_1 \gg Kb_2$ et $\bar{C}_1 \approx \bar{C}_2$ ou $Kb_1 \approx Kb_2$ et $\bar{C}_1 \gg \bar{C}_2$ et	$pH = pKe - \frac{1}{2} pKb_1 + \frac{1}{2} \log \bar{C}_1$

Parenthèse :
Traiter les cas de calcul du pH des solutions simples de polyacide ou de polybase

Exemples de polyacides :

Tableau 6: Exemples de polyacides

		Couples acido-basiques	pKa
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	(H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻)-(HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻)	-3, 1,9
C ₂ H ₂ O ₄	Acide oxalique	(C ₂ H ₂ O ₄ /C ₂ HO ₄ ⁻)-(C ₂ HO ₄ ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻)	1,2 – 4
H ₃ PO ₄	Acide orthophosphorique	(H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻)-(H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻)-(HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻)	2,15 – 7,2 – 12,42
C ₆ H ₅ O ₇	Acide citrique	(C ₆ H ₅ O ₇ /C ₆ H ₇ O ₇ ⁻)-(C ₆ H ₇ O ₇ ⁻ /C ₆ H ₆ O ₇ ²⁻)-(C ₆ H ₆ O ₇ ²⁻ /C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻)	3,13 – 4,76 – 6,4

Exemples de polybases :

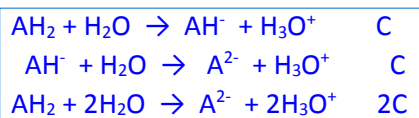
Tableau 7: Exemples de polybases

		Couples acido-basiques	pKa
CO ₃ ²⁻	Ion carbonate	(CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻)-(HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻)	10,3 – 6,3
PO ₄ ³⁻	Ion phosphate	(PO ₄ ³⁻ /HPO ₄ ²⁻)-(HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻)-(H ₂ PO ₄ ⁻ /H ₃ PO ₄)	12,42 – 7,2 – 2,15

1. Cas d'une solution simple de polyacide dont toutes les acidités sont fortes

 ✓ Cas d'un diacide fort A H₂

(analogie avec une solution de mélange de deux acides forts)



$$\text{pH} = -\log 2C$$

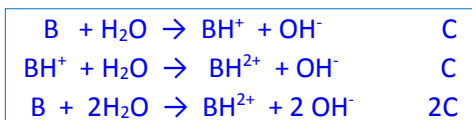
 ✓ Cas général d'un polyacide fort AH_n

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

2. Cas d'une solution simple de polybase dont toutes les basicités sont fortes

 ✓ Cas d'une dibase forte B/BH₂²⁺

(analogie avec une solution de mélange de deux bases fortes)



$$\text{pH} = \text{pKe} + \log 2C$$

 ✓ Cas général d'une polybase forte B/BH_nⁿ⁺

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log nC$$

Parenthèse (suite) :

3. Cas d'une solution simple de polyacide dont les acidités sont de forces différentes

- ✓ **Cas d'un diacide dont la première acidité est forte et la seconde est faible**

(analogie avec le cas d'une solution de mélange d'un acide fort et d'un acide faible)

$$\text{pH} = -\log(C + \bar{\alpha}C)$$

- ✓ **Cas d'un diacide dont les deux acidités sont faibles**

(analogie avec le cas d'une solution de mélange de deux acides faibles)

$$\text{pH} = -\log(\bar{\alpha}_1C + \bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_1C)$$

- ✓ **Cas général d'un polyacide H_n**

$$\text{pH} = -\log(\bar{\alpha}_1C + \bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_1C + \dots + (\bar{\alpha}_n \dots \bar{\alpha}_1)C) \quad \text{Si la première acidité est forte } \alpha_1 = 1$$

3. Cas d'une solution simple de polybase dont les basicités sont de forces différentes

- ✓ **Cas d'une dibase dont la première basicité est forte et la seconde est faible**

(analogie avec le cas d'une solution de mélange d'une base forte et d'un acide faible)

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log(C + \bar{\alpha}C)$$

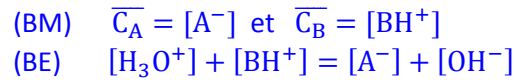
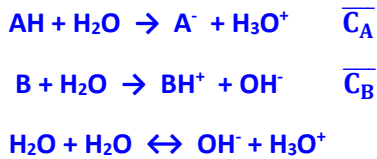
- ✓ **Cas d'une base dont les deux basicités sont faibles**

(analogie avec le cas d'une solution de mélange de deux bases faibles)

$$\text{pH} = -\text{pKe} + \log(\bar{\alpha}_1C + \bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_1C)$$

- ✓ **Cas général d'une polybase b/bH_n^{n+}**

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log(\bar{\alpha}_1C + \bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_1C + \dots + (\bar{\alpha}_n \dots \bar{\alpha}_1)C) \quad \text{Si la première basicité est forte } \alpha_1 = 1$$

B. pH D'UN MÉLANGE DE PROTOLYTES DE NATURES DIFFÉRENTES
a. Mélange d'acide fort AH et de base forte B


1/ Cas où l'acide est en excès ($\overline{C}_A > \overline{C}_B$)

$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \overline{C}_A - \overline{C}_B$
 pH de la solution imposé par l'acide fort en excès.

$$\text{pH} = -\log(\overline{C}_A - \overline{C}_B)$$

2/ Cas où la base est en excès ($\overline{C}_B > \overline{C}_A$)

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{(BE)} \quad [\text{OH}^-] = \overline{C}_B - \overline{C}_A$
 pH de la solution imposé par la base forte en excès.

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log(\overline{C}_B - \overline{C}_A)$$

3/ Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($\overline{C}_B = \overline{C}_A$)

$\text{(BM)} \quad [\text{A}^-] = [\text{BH}^+] \Rightarrow \text{(BE)} \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
 pH d'une solution neutre.

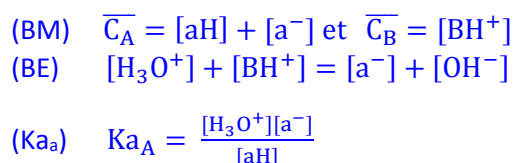
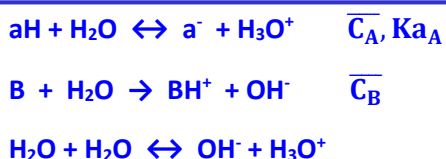
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKe}$$

4/ Cas où $\text{p}\overline{C}_A$ et $\text{p}\overline{C}_B < 6$

$\text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (\overline{C}_B - \overline{C}_A)[\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Ke} = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(\overline{C}_B - \overline{C}_A) + \sqrt{(\overline{C}_B - \overline{C}_A)^2 + 4\text{Ke}}}{2}$

$$\text{pH} = \log 2 - \log \left[-(\overline{C}_B - \overline{C}_A) + \sqrt{(\overline{C}_B - \overline{C}_A)^2 + 4\text{Ke}} \right]$$

Cette formule est valable dans les deux cas : acide est en excès ou base en excès.

b. Mélange d'acide faible aH et de base forte B


1/ Cas où l'acide est en excès ($\overline{C}_A > \overline{C}_B$)

Coexistence de l'acide faible et de sa base conjuguée (pH d'une solution tampon)

$$(K_{a_A}) \quad [H_3O^+] = \frac{K_{a_A}(\overline{C}_A - \overline{C}_B)}{\overline{C}_B} \quad \text{Équation d'Henderson Hasselbach}$$

$$pH = pK_{a_A} + \log \frac{\overline{C}_B}{\overline{C}_A - \overline{C}_B}$$

 2/ Cas où la base est en excès ($\overline{C}_B > \overline{C}_A$)

La base provoque la dissociation de tous l'acide

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \Rightarrow (BE) \quad [OH^-] = \overline{C}_B - \overline{C}_A$$

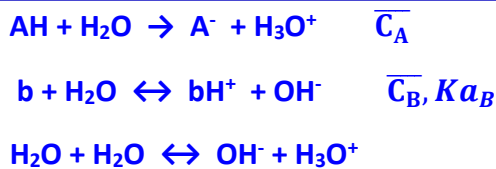
Le pH est imposé par le mélange : excès de la base forte ($\overline{C}_B - \overline{C}_A$) + base conjuguée de l'acide faible (\overline{C}_A).

(Voir pH de solution de mélange de protolytes de natures différentes – Cas d'un mélange de base forte et de base faible).

 3/ Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($\overline{C}_B = \overline{C}_A$)

Dissociation totale de l'acide => pH imposé par la base conjuguée "a-" formée de l'acide faible (\overline{C}_A).

(Voir pH de solution simple de base faible).

c. Mélange d'acide fort AH et de base faible b


$$\begin{aligned} (BM) \quad \overline{C}_A &= [A^-] \text{ et } \overline{C}_B = [b] + [bH^+] \\ (BE) \quad [H_3O^+] + [bH^+] &= [A^-] + [OH^-] \\ (K_{b_b}) \quad K_{b_B} &= \frac{[OH^-][bH^+]}{[b]} \end{aligned}$$

 1/ Cas où la base est en excès ($\overline{C}_B > \overline{C}_A$)

Coexistence de la base faible et de son acide conjugué (pH d'une solution tampon)

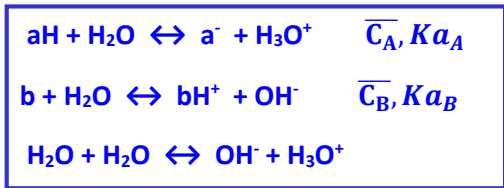
$$pH = pK_{a_B} + \log \frac{\overline{C}_B - \overline{C}_A}{\overline{C}_A}$$

 2/ Cas où l'acide est en excès ($\overline{C}_A > \overline{C}_B$)

(Voir pH de solution de mélange de protolytes de natures différentes – Cas d'un mélange d'acide fort et d'acide faible).

 3/ Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($\overline{C}_A = \overline{C}_b$)

(Voir pH de solution simple d'acide faible).

d. Mélange d'acide faible aH et de base faible b


$$\begin{aligned}
 (\text{BM}) \quad \overline{C}_A &= [\text{a}^-] + [\text{aH}] \quad \text{et} \quad \overline{C}_B = [\text{b}] + [\text{bH}^+] \\
 (\text{BE}) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{bH}^+] &= [\text{a}^-] + [\text{OH}^-] \\
 (\text{Ka}_A) \quad K_{a_A} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}^-]}{[\text{aH}]} \\
 (\text{Kb}_B) \quad K_{b_B} &= \frac{[\text{OH}^-][\text{bH}^+]}{[\text{b}]}
 \end{aligned}$$

1/ Cas où l'acide est en excès ($\overline{C}_A > \overline{C}_B$)

Dans le mélange à l'équilibre, on a:

$$(\text{BM}) \quad [\text{aH}] = \overline{C}_A - \overline{C}_B \quad \text{et} \quad [\text{a}^-] = [\text{bH}^+] = \overline{C}_B$$

En remplaçant dans (Ka_A):

$$\text{pH} = \text{pKa}_A + \log \frac{\overline{C}_B}{\overline{C}_A - \overline{C}_B}$$

2/ Cas où la base est en excès ($\overline{C}_B > \overline{C}_A$)

Dans le mélange à l'équilibre, on a:

$$(\text{BM}) \quad [\text{b}] = \overline{C}_B - \overline{C}_A \quad \text{et} \quad [\text{a}^-] = [\text{bH}^+] = \overline{C}_A$$

En remplaçant dans (Ka_b):

$$\text{pH} = \text{pKa}_B + \log \frac{\overline{C}_B - \overline{C}_A}{\overline{C}_A}$$

3/ Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($\overline{C}_A = \overline{C}_B$)

La réaction entre l'acide et la base n'est pas totale

$$[\text{aH}] = [\text{b}] \approx 0 \quad \text{et} \quad [\text{a}^-] = [\text{bH}^+] \approx \overline{C}_A \quad (\text{ou} \quad \overline{C}_B)$$

$$(\text{Ka}_A) \text{ et } (\text{Ka}_B) \quad K_{a_A} K_{a_B} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

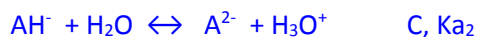
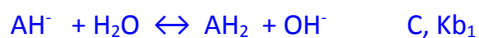
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_A + \text{pKa}_B)$$

EN RÉSUMÉ

MÉLANGE D'ACIDE FORT (\overline{C}_A) ET DE BASE FORTE (\overline{C}_B)	
$\overline{C}_A > \overline{C}_B$	$\text{pH} = -\log(\overline{C}_A - \overline{C}_B)$
$\overline{C}_A < \overline{C}_B$	$\text{pH} = \text{pKe} + \log(\overline{C}_B - \overline{C}_A)$
$\overline{C}_A = \overline{C}_B$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKe}$
\overline{C}_A et \overline{C}_B quelconques	$\text{pH} = \log 2 - \log[-(\overline{C}_B - \overline{C}_A) + \sqrt{(\overline{C}_B - \overline{C}_A)^2 + 4\text{Ke}}]$
MÉLANGE D'ACIDE FAIBLE ($\overline{\alpha}_A \overline{C}_A$, Ka_A) ET DE BASE FORTE (\overline{C}_B)	
$\overline{C}_A > \overline{C}_B$	$\text{pH} = \text{pKa}_A + \log \frac{\overline{C}_B}{\overline{C}_A - \overline{C}_B}$
$\overline{C}_A < \overline{C}_B$	Voir pH de mélange de base forte et de base faible
$\overline{C}_A = \overline{C}_B$	Voir pH de solution simple de base faible
MÉLANGE DE BASE FAIBLE ($\overline{\alpha}_B \overline{C}_B$, Ka_B) ET D'ACIDE FORT (\overline{C}_A)	
$\overline{C}_B > \overline{C}_A$	$\text{pH} = \text{pKa}_B + \log \frac{\overline{C}_B - \overline{C}_A}{\overline{C}_A}$
$\overline{C}_B < \overline{C}_A$	Voir pH de mélange d'acide fort et d'acide faible
$\overline{C}_B = \overline{C}_A$	Voir pH de solution simple d'acide faible
MÉLANGE D'ACIDE FAIBLE ($\overline{\alpha}_A \overline{C}_A$, Ka_A) ET DE BASE FAIBLE ($\overline{\alpha}_B \overline{C}_B$, Ka_B)	
$\overline{C}_A > \overline{C}_B$	$\text{pH} = \text{pKa}_A + \log \log \frac{\overline{C}_B}{\overline{C}_A - \overline{C}_B}$
$\overline{C}_A < \overline{C}_B$	$\text{pH} = \text{pKa}_B + \log \frac{\overline{C}_B - \overline{C}_A}{\overline{C}_A}$
$\overline{C}_B = \overline{C}_A$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_A + \frac{1}{2} \text{pKa}_B$

Parenthèse :
Cas d'une solution simple d'ampholyte (Soit NaAH)

(analogie avec le cas d'une solution de mélange d'acide faible et de base faible)



$$\text{(BM)} \quad [\text{Na}^+] = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$\text{(BE)} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{AH}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{(Ka}_2) \quad \text{Ka}_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \quad \text{(Kb}_1) \quad \text{Kb}_1 = \frac{[\text{OH}^-][\text{AH}_2]}{[\text{AH}^-]}$$

$$\text{(BE) et (BM)} \Rightarrow [\text{AH}^-] + 2[\text{A}^{2-}] = [\text{Na}^+] = [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] + [\text{AH}_2] \Rightarrow [\text{A}^{2-}] \approx [\text{AH}_2]$$

$$\text{(Ka}_2) \text{ et (Kb}_1) \Rightarrow \frac{\text{Ka}_1}{\text{Kb}_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{Ke}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\text{Ka}_1 \text{Ka}_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$