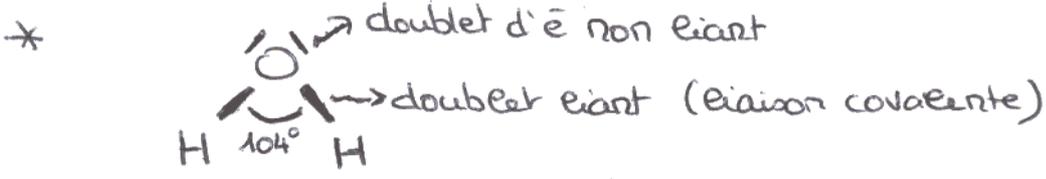


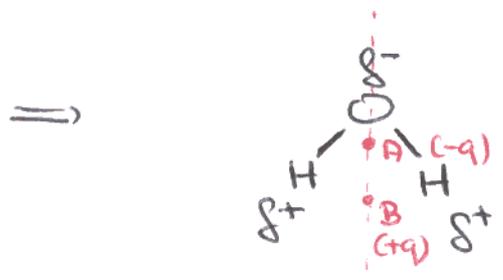
# RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

## I. L'eau solvant

### 1.1 Propriétés de la molécule d'eau



\* O + électronegatif que H : attire + le doublet liant

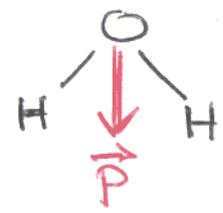


A charge négative < 0  
≠ B charge positive > 0

charges partielles

La molécule d'eau est un dipôle électrique de moment

dipolaire  $\vec{P} = q \vec{AB}$   
 $\delta^-$   $\delta^+$   $(+q)$   
 $> 0$   $(-q)$



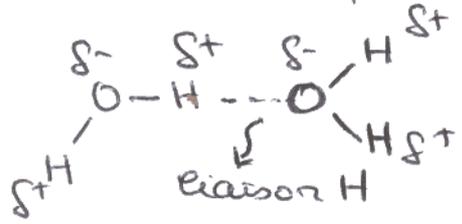
$p = 1,86 \text{ D (debye)}$

$(1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m})$

valeur élevée

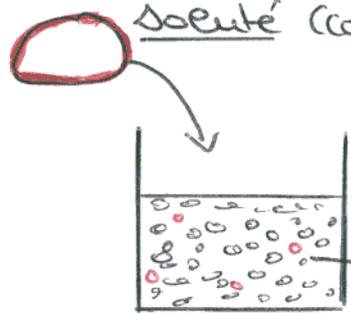
### \* Liaison hydrogène

entre molécules H<sub>2</sub>O en phase condensée :



# 12 Conséquences sur la mise en solution.

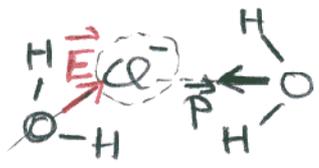
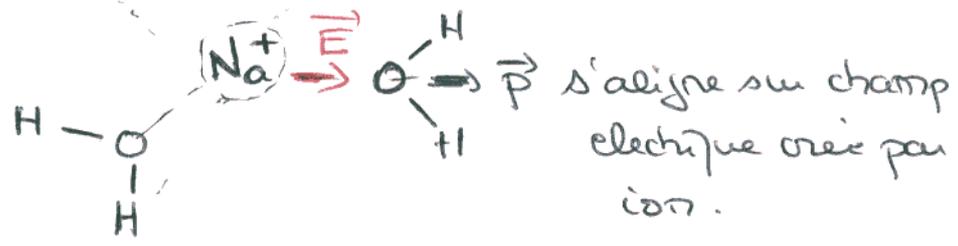
\* Solvant (corps mis en solution)



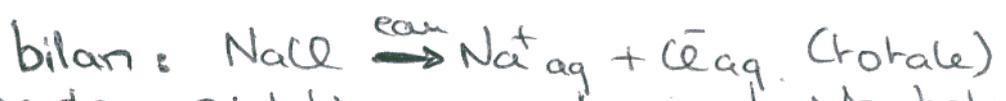
Solution.  
eau solvant  
(c'est la majorité  
des constituants de  
la solution)

\* Solvant ionique (expl: NaCl) : Simultanément :

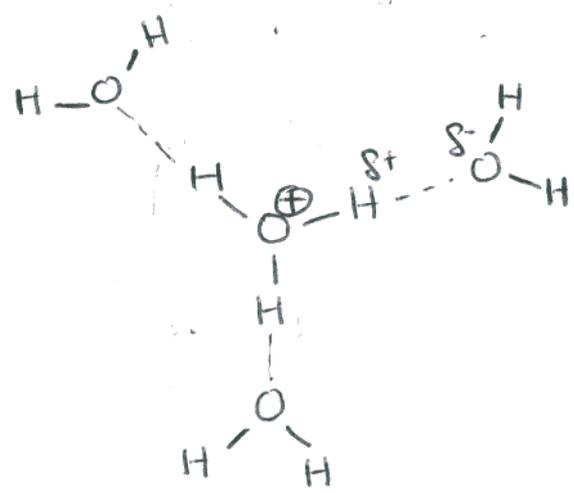
- destruction par choc molécules solvant sur soluté
- solvataion :



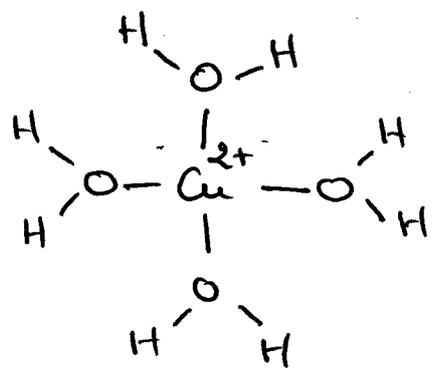
interaction ion-dipôle.



autres modes de solvataion :  
pour les ions  
liaison H → solvataion



Liaisons covalentes



ion complexe.

- dispersion : dans l'eau Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> s'attirent 80x moins que dans le vide.

Vide :  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$

eau  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$

avec  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$       $\epsilon_r \approx 80$

(valeur élevée)

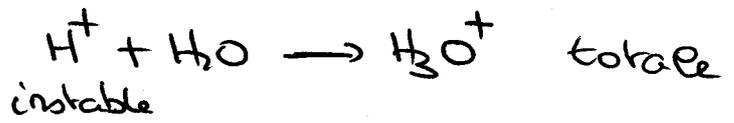
⇒ eau excellent solvant ionique (pet  $\epsilon_r$  élevés)

\* solute moléculaire. (expt HCl)

- destruction par choc
- ionisation due à  $\vec{E}$  créé par  $\vec{p}^-$  de H<sub>2</sub>O

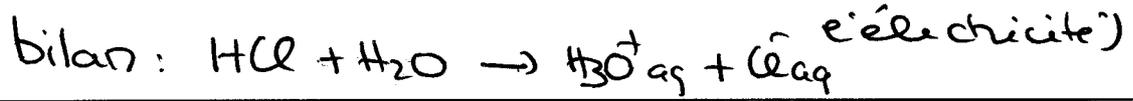


- solvataion + dispersion



S'il reste des molécules en solution : électrolyte faible.

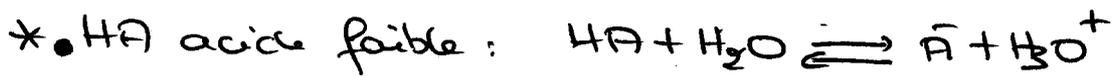
ionisation totale : électrolyte fort (conducteur de



rem: solvation d'un composé moléculaire par  
liaisons Van der Waals (interactions dipôle  
- dipôle)



### 2.3 Force d'un acide ou d'une base.

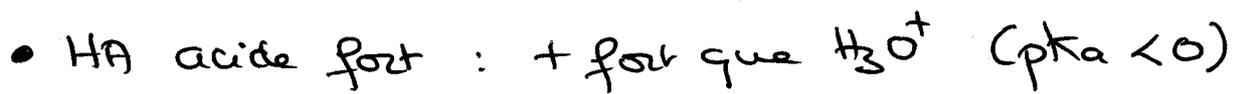


constante d'acidité de HA/A <sup>-</sup>	$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$ et $pK_a = -\log K_a$ .
--	--

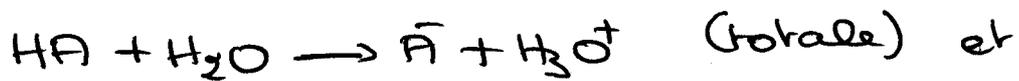
+ acide fort, +  $K_a$  grand, +  $pK_a$  petit.



$$K_a = 1 \Rightarrow pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$$



pour solutions diluées, cela se traduit par



on ne peut pas classer les acides forts dans l'eau (nivellement par le solvant)



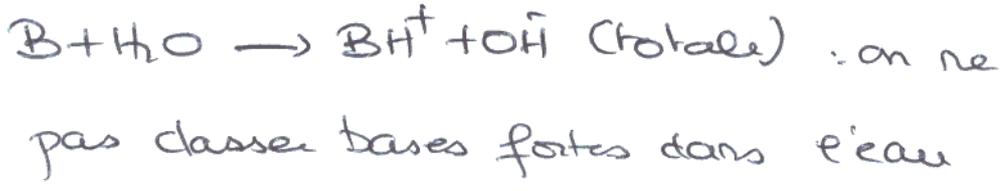
constante de basicité de $BH^+/B$	$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $pK_b = -\log K_b$
---	--

+ base forte, +  $K_b$  grand, +  $pK_b$  petit.



$$K_b = 1 \Rightarrow pK_b (H_2O/OH^-) = 0$$

• B base forte : + forte que OH<sup>-</sup> (pK<sub>b</sub> < 0)  
pour sol. diluées, cela se traduit par



\* relation entre pK<sub>a</sub> et pK<sub>b</sub> d'un m couple HA/A<sup>-</sup>

$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_e$

$pK_a + pK_b = pK_e = 14$  à 25°C

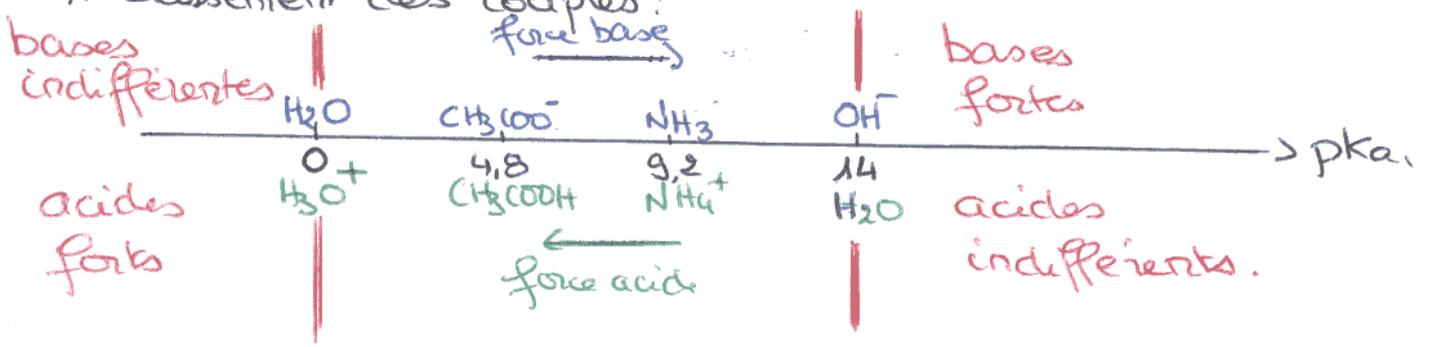
d'où  $pK_a(H_2O/OH^-) = 14$

\* expl. acides forts : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (le + fort dans l'eau), HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>

bases fortes : OH<sup>-</sup> (le + forte dans l'eau), NH<sub>2</sub><sup>-</sup>

- couples acide / base faibles : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> pK<sub>a1</sub> = 2,2 acide phosphorique
- H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pK<sub>a2</sub> = 7,2
- HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pK<sub>a3</sub> = 11,3
- CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> pK<sub>a</sub> = 4,8 acide acétique / ion acetate.
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub> pK<sub>a</sub> = 9,2 ion ammonium / ammoniac

\* Classement des couples :

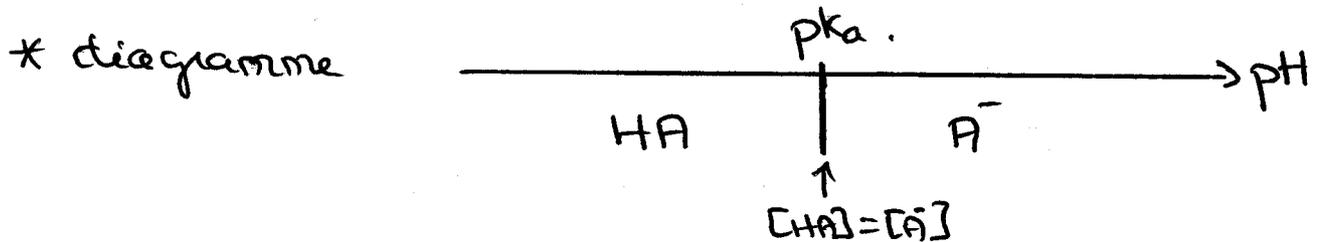


## 2.4. pH d'une solution / diagramme de prédominance.

\* déf:  $\boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]}$

\*  $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$   $\Rightarrow$   $\text{p}K_a = \text{p}[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

ou  $\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$



### 3. Equilibres de complexation

#### 3.1 Définition

\* Complexe constitué :

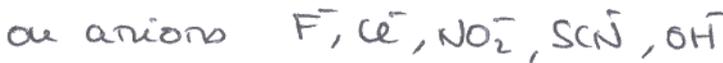
• ion central (souvent cation métallique)



mais aussi atome Fe, ...

possède  
lacune(s)  
électronique(s)

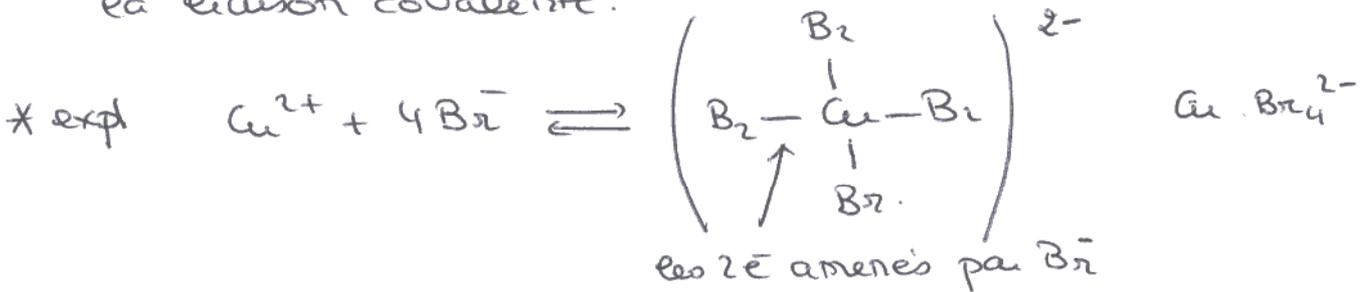
• ligands



possède  
doublet(s)  
libre(s)



⇒ chaque ligand est lié chimiq<sup>t</sup> à l'ion central par l'intermédiaire d'un atome fournissant les 2 e<sup>-</sup> de la liaison covalente.



#### 3.2. Constante de dissociation / force donneurs et accepteurs



$$K_d = \frac{[\text{A}][\text{L}]}{[\text{AL}]}$$

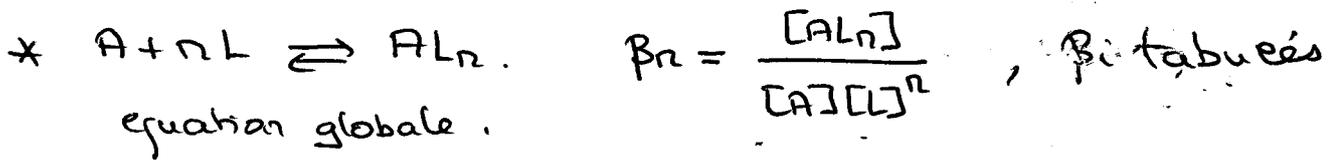
dissociation

$$K_f = \frac{[\text{AL}]}{[\text{A}][\text{L}]} = \frac{1}{K_d}$$

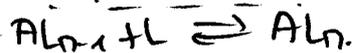
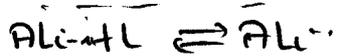
formation

$$pK_d = -\log K_d$$

+K<sub>f</sub> grand, + complexe stable



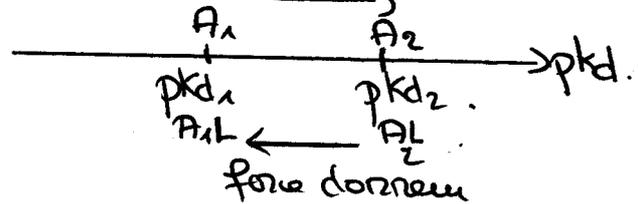
réactions successives.



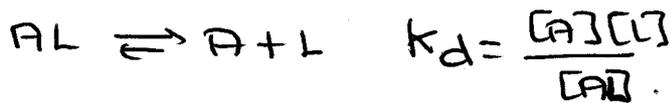
$\beta_i = \frac{[AL_i]}{[A][L]^i}$   $\beta_{i-1} = \frac{[AL_{i-1}]}{[A][L]^{i-1}}$

$\Rightarrow k_{f_i} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} = \frac{1}{k_{d_i}}$  force accepteur

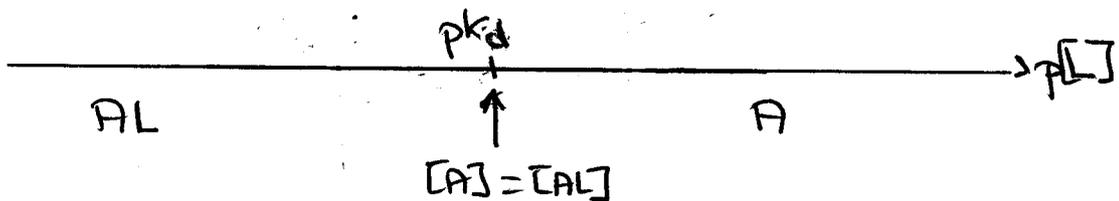
\* couples  $A_1L/A_1$  et  $A_2L/A_2$ :



3.3 Diagramme de prédominance.



$= p[L] = pK_d + \log \frac{[A]}{[AL]}$



# 4. Equilibres de précipitation.

## 4.1. Définition.

\*  $\text{AgCl}$  (solide) dans eau pure :  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  totale

(non : mise en solution complexe ionique)

mais on arrive à saturation ea sol si on continue à ajouter  $\text{AgCl}$

=> équilibre hétélogère  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

\* de manière générale  $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$   
cation métallique.

constante :

$$K_s = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{a_{\text{AB}}} = [\text{A}^+][\text{B}^-]$$

$a_{\text{AB}} = 1$  (pu dans sa phase)  
produit de solubilité.

$pK_s = -\log K_s$   $\Delta$  on n'a  $[\text{A}^+][\text{B}^-] = K_s$  à l'équilibre thermo qui si  $\text{AB}$  existe.

\* autres ex pl :  $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$   $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$

$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$   $K_s = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$

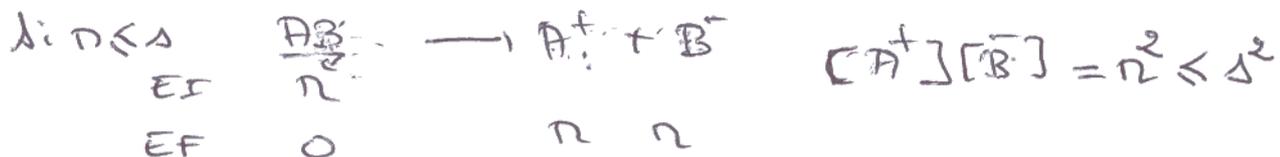
## 4.2 Solubilité / condition de précipitation.

\* def:  $s = \frac{m_{\text{max solide que l'on peut dissoudre dans 1L eau pure.}}{1L}$

$\Delta$  solubilité dans eau pure  $\neq$  solubilité dans électrolyte.

\* condition de précipitation:

on amène  $n$  moles  $\text{AB}$  dans 1L eau





EI      2

EE      2-Δ

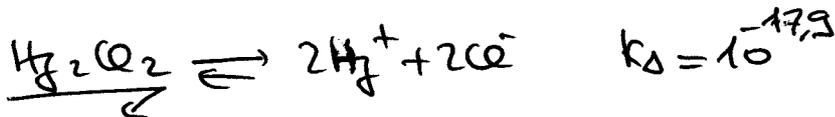
Δ    Δ

$$K_s = [A^+][B^-] = \Delta^2$$

$$\Delta = \sqrt{K_s}$$

⇒ pas de précipité si  $[A^+][B^-] < K_s$   
 précipitation :  $[A^+][B^-] = K_s$

\* calcul de solubilité : attention aux coeff stœchi :



2.

n-Δ

2Δ

2Δ

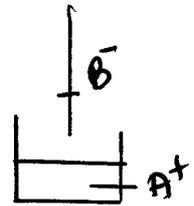
$$K_s = [Hg^+]^2 [Cl^-]^2 = 16\Delta^4$$

$$\Delta = \frac{1}{2} K_s^{1/4} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 4.3 Domaine d'existence du précipité.

pour nom pour espèce échangée :  $B^-$  (anion)

(conventionnel : on peut prendre  $A^+$ )



$[A^+]_0 = C_0$  hyp : pas de  $\frac{AB}{2} \Rightarrow [A^+] = C_0$ , vérifie si

$$[A^+][B^-] < K_s \Rightarrow [B^-] < \frac{K_s}{C_0}$$

pas de précipité si  $p[B^-] > pK_s - pC_0$

précipité si :  $p[B^-] \leq pK_s - pC_0$

$pK_s - pC_0$  → la limite dépend de  $pC_0$

$\frac{AB}{2}$  | pas de  $\frac{AB}{2}$  →  $p[B^-]$

domaine existence  
 ≠ prédominance

## 5. Détermination de la composition à l'équilibre.

### 5.1. Méthode générale

\* Comptes inconnues (expl: [ ] à l'équilibre) :  $n$

\* écrire  $n$  équations indépendantes :

- conservation de la matière
- conservation de la charge (électroneutralité de la solution)
- constantes d'équilibre.

\* résolution = [ ]. Souvent, on aboutit à équations polynomiales de degré élevé

=> programmation.

\* rem : s'il y a possibilité d'existence d'un précipité :

① hypothèse (pas de  $\downarrow$ ).

② méthode générale

③ calcul

④ Vérification hypothèses  $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{oui: OK} \\ \rightarrow \text{non: recommencer calcul.} \end{array} \right.$

### 5.2 Méthode de la réaction prépondérante.

\* on introduit corps en solution. Certains ne sont pas stables ensemble  $\Rightarrow$  réactions totales ( $K \gg 1$ )

\* Les réactions totales ayant eu lieu, on a une nouvelle composition "initiale" (état équilibré) avec des corps réagissant faiblement entre eux.

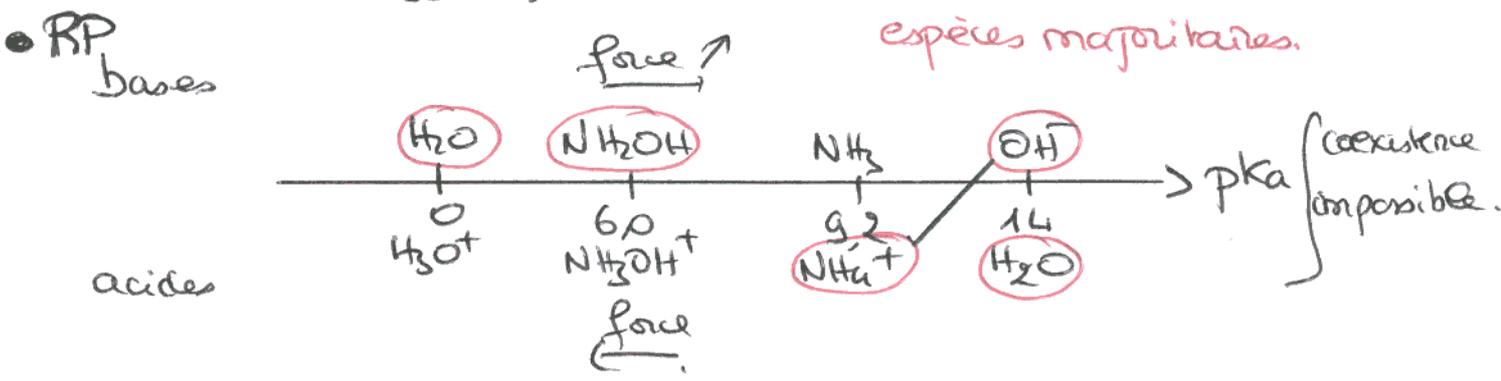
= on suppose 1 seule réaction determine la compo à l'équilibre, les autres perturbant peu cette compo parce que } réactions minoritaires  
faibles constantes d'eq.

RP : réaction entre réactions majoritaires dont la constante est (généralt) la + grande.

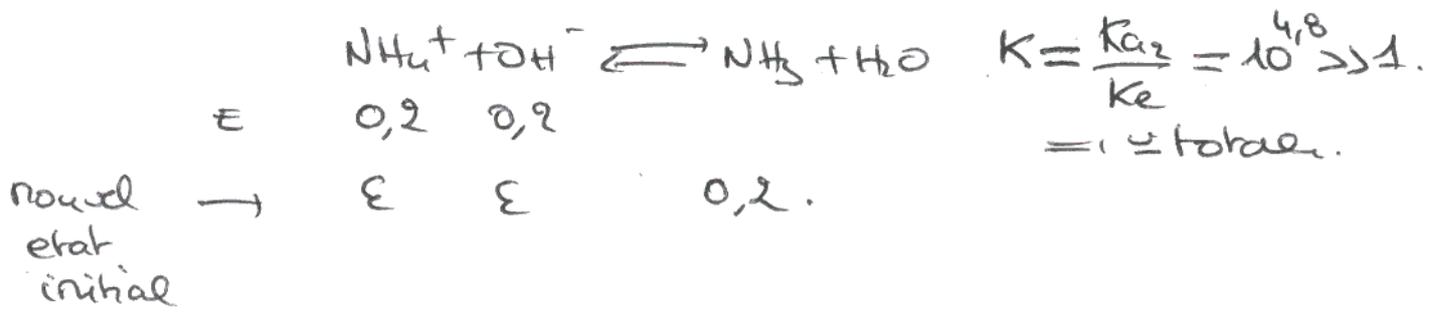
\* calcul [ ]. (rapide que méthode générale)

\* vérification hypothese : si produit P forme par RP (advant x.) et autre réaction (avant y), il faut  $x > 10y$ .

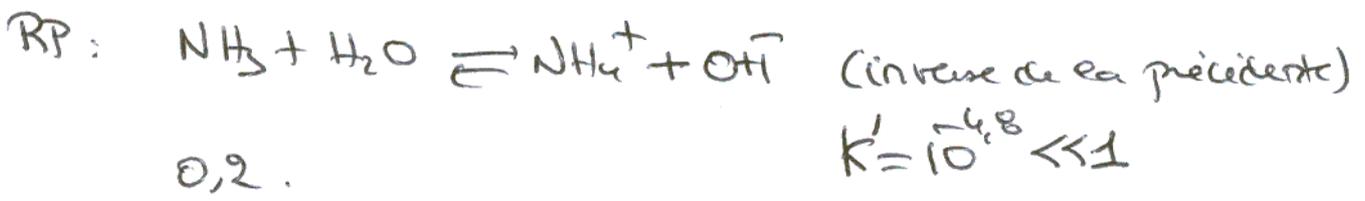
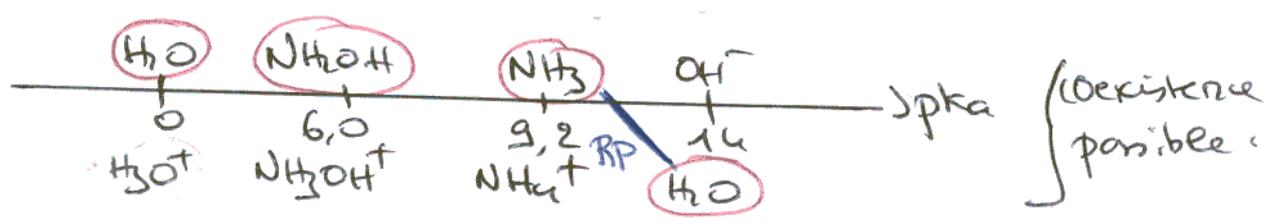
\* expl: Solution  $\text{NH}_2\text{OH}$   $c_1 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$   $c_2 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{NaOH}$   $c_3 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{pKa}_1 (\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_2\text{OH}) = 6,0$   
 $\text{pKa}_2 (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$



reaction entre base la + forte et acide la + fort :



= état équivalent



EE 0,2-ε      ε      ε . hypothèse : ε << 0,2  
 faiblement avancée

$\Rightarrow K' = \frac{\epsilon^2}{0,2} = \epsilon = \sqrt{0,2 \cdot 10^{-4,8}} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \ll 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

on en déduit  $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{\epsilon} = 5,62 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} = \text{pH} = 11,25$

$[NH_2OH] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$        $K_{a1} = \frac{[NH_2OH][H_3O^+]}{[NH_3OH^+]}$

$\Rightarrow [NH_3OH^+] = 5,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \ll 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

hypothèses vérifiées.

• méthode générale : 6 inc.  $[NH_2OH], [NH_3OH^+], [NH_3], [NH_4^+], [H_3O^+], [OH^-]$ .

conservation "NH<sub>2</sub>OH" :  $0,1 = [NH_2OH] + [NH_3OH^+]$

conservation "NH<sub>3</sub>" :  $0,2 = [NH_3] + [NH_4^+]$

électroneutralité :  $[H_3O^+] + [NH_4^+] + [Na^+] + [NH_3OH^+] = [OH^-] + [Cl^-]$   
 " 0,2 " " 0,2

$$\bullet K_{a1} = \frac{[NH_2OH][H_3O^+]}{[NH_3OH^+]}$$

$$\bullet K_{a2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

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

} constantes.

=> 6 éq.

résolution: polynôme 6<sup>eu</sup> degré en  $[H_3O^+]$ !

comparaison:

RP (mol.L<sup>-1</sup>)

exact (mol.L<sup>-1</sup>).

$$[H_3O^+]_{RP} = 5,62 \cdot 10^{-12}$$

$$5,64 \cdot 10^{-12}$$

$$[OH^-]_{RP} = 1,78 \cdot 10^{-3}$$

$$1,77 \cdot 10^{-3}$$

$$[NH_2OH]_{RP} = 0,100$$

$$0,100$$

$$[NH_3OH^+]_{RP} = 5,62 \cdot 10^{-7}$$

$$5,64 \cdot 10^{-7}$$

$$[NH_3]_{RP} = 0,200$$

$$0,198$$

$$[NH_4^+]_{RP} = 1,78 \cdot 10^{-3}$$

$$1,77 \cdot 10^{-3}$$



VOIR FICHIER.

PAPLE

# LA MÉTHODE DE LA RÉACTION PRÉPONDÉRANTE

## ÉTATS ÉQUIVALENTS

Considérons une réaction chimique entre solutés, par exemple, dans 1L de solution :

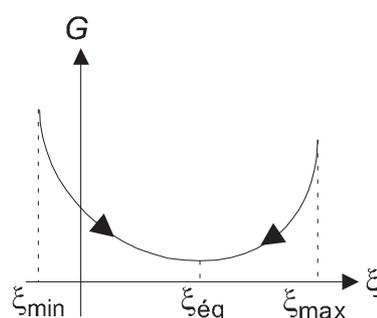


état initial (mol)	0,1	0,1		
état d'équilibre (mol)	$0,1 - \xi_{\text{éq}}$	$0,1 - \xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$

Lorsque le système n'est pas en équilibre, l'avancement  $\xi$  de la réaction varie : il passe de 0 pour atteindre la valeur  $\xi_{\text{éq}}$ . La Thermodynamique montre qu'il existe une fonction  $G(\xi)$  (enthalpie libre du système chimique) qui est minimale à l'équilibre, c'est-à-dire pour  $\xi = \xi_{\text{éq}}$ . Ce minimum est unique, si

bien que, quelle que soit la valeur initiale de  $\xi$ , le système évolue vers l'unique état d'équilibre possible. Dans l'exemple choisi, on aurait obtenu la même composition en mélangeant dans 1L de

solution 0,1 mol  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et 0,1 de  $\text{NH}_4^+$ , mais également en mélangeant 0,08 mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,08 mol de  $\text{NH}_3$ , 0,02 mol  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et 0,02 mol de  $\text{NH}_4^+$ . Tous les états qui ne diffèrent que par la valeur initiale de  $\xi$  sont appelés états équivalents et conduisent au même état d'équilibre (l'avancement à l'équilibre  $\xi_{\text{éq}}$  se calcule en utilisant la constante de la réaction (loi de Guldberg et Waage). **Deux états différents d'un système chimique sont équivalents si l'on peut passer de l'un à l'autre par une réaction chimique ; ils conduisent au même état d'équilibre.**



## EXPOSÉ DE LA MÉTHODE

Lorsque l'on mélange des réactifs en solution, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu et donner lorsque l'on atteint l'équilibre une composition très différente de la composition initiale.

La méthode de la réaction prépondérante consiste à ne prendre en compte que les réactions dont l'avancement est conséquent, et à négliger les autres réactions qui modifient très peu la composition à l'équilibre. Les réactions à prendre en compte sont celles qui font intervenir des réactifs majoritaires (une réaction entre réactifs minoritaires, même totale, ne peut avoir qu'un avancement négligeable), et dont les constantes d'équilibre sont les plus grandes.

Parmi ces réactions se trouvent les réactions totales de constantes  $K \gg 1$ . Or on connaît l'avancement de ces réactions puisqu'il est imposé par le réactif en défaut. Il est donc commode pour calculer la composition à l'équilibre de partir de l'état équivalent (fictif) obtenu lorsque toutes les réactions totales ont eu lieu. Même si l'hypothèse « réaction totale » n'était pas vérifiée, on aboutit au même équilibre en partant de cet état équivalent.

Une fois que toutes les réactions totales ont eu lieu, les réactions restantes ont des avancements plus faibles. Les ordres de grandeurs très différents qui interviennent en chimie pour les constantes

d'équilibre font que très souvent une seule de ces réactions modifie notablement la composition initiale : c'est la réaction prépondérante (R.P) : **la réaction prépondérante est la réaction entre réactifs majoritaires qui possède la plus grande constante d'équilibre.**

## CALCUL EFFECTIF

L'avancement de la R.P se calcule grâce à sa constante d'équilibre. Dès lors, les concentrations de toutes les espèces figurant dans la R.P sont connues. Les concentrations des espèces introduites qui ne figurent pas dans la R.P sont inchangées. Les concentrations des autres espèces en solution (produits des réactions négligées) se calculent en utilisant les constantes d'équilibre de ces réactions.

S'il y a possibilité de formation d'un précipité, une hypothèse supplémentaire est nécessaire (par exemple : pas de précipité à l'équilibre).

On peut souvent lorsque les concentrations ne sont pas trop petites faire l'hypothèse que la R.P est peu avancée (on néglige dans ce cas son avancement devant les concentrations introduites).

## VÉRIFICATION DES HYPOTHÈSES

Les résultats fournis par la méthode de la réaction prépondérante sont excellents (concentrations à l'équilibre obtenues avec moins de 10% de différence avec les valeurs non approximées) si les réactions non prises en compte sont bien négligeables. Il faut donc prendre soin de vérifier que si un produit P est formé par la réaction prépondérante (d'avancement  $\xi$ ) et par une réaction négligée (avancement  $\xi'$ ), on a par exemple  $\xi' < 0,1\xi$ . D'autre part, on doit vérifier que les produits formés par les réactions négligées se trouvent à l'équilibre en quantité bien inférieure à celle des réactifs correspondant ( $\xi' < 0,1 \cdot n_{\text{réactifs introduits}}$ ).

## EXEMPLE

La feuille de calcul Maple suivante propose d'appliquer la méthode générale pour calculer l'état d'équilibre d'un système dont on donne l'état initial. On doit alors écrire toutes les relations régissant les activités (constantes d'équilibre, conservation de la matière, électroneutralité de la solution...). Bien que très simple, le système étudié aboutit à des équations du quatrième degré, et une résolution numérique est nécessaire.

En appliquant la méthode de la réaction prépondérante, on pourra constater que la détermination de l'état d'équilibre est très rapide et précise (comparer avec les valeurs exactes).

La méthode de la réaction prépondérante permet surtout de bien mieux comprendre « ce qui se passe », en négligeant les réactions qui modifient peu le système pour ne conserver que celles qui fixent l'état d'équilibre.

## METHODE GENERALE DE CALCUL DE COMPOSITIONS A L'EQUILIBRE

Calcul des concentrations à l'équilibre dans une solution de concentrations initiales :  $[NH_2OH] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NH_4Cl] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NaOH] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . On a  $pK_{a1} (NH_3OH^+/NH_2OH) = 6,0$  et  $pK_{a2} (NH_4^+/NH_3) = 9,2$

STUDENT > **eq1:=c1=[NH2OH]+[NH3OH+];#conservation matière "NH2OH"**

$$eq1 := c1 = [NH_2OH] + [NH_3OH^+]$$

STUDENT > **eq2:=c2=[NH3]+[NH4+];#conservation matière "NH3"**

$$eq2 := c2 = [NH_3] + [NH_4^+]$$

STUDENT > **eq3:=[H3O+]+[NH4+]+c3+[NH3OH+]=[OH-]+c2;#électroneutralité**

$$eq3 := [H_3O^+] + [NH_4^+] + c3 + [NH_3OH^+] = [OH^-] + c2$$

STUDENT > **eq4:=Ka1\*[NH3OH+]=[NH2OH][H3O+];#écriture de Ka1**

$$eq4 := K_{a1} [NH_3OH^+] = [NH_2OH] [H_3O^+]$$

STUDENT > **eq5:=Ka2\*[NH4+]=[NH3][H3O+];#écriture de Ka2**

$$eq5 := K_{a2} [NH_4^+] = [NH_3] [H_3O^+]$$

STUDENT > **eq6:=Ke=[H3O+][OH-];#écriture Ke**

$$eq6 := K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

STUDENT > **solve({eq1,eq2,eq3,eq4,eq5,eq6},{[NH2OH],[NH3OH+],[NH3],[NH4+],[H3O+],[OH-]});**

$$\{[H_3O^+] = \%1, [NH_3OH^+] = \frac{K_e K_{a2} + K_e \%1 - \%1^2 K_{a2} - \%1^3 - \%1 c_3 K_{a2} - \%1^2 c_3 + \%1 c_2 K_{a2}}{(K_{a2} + \%1) \%1},$$

$$[NH_4^+] = \frac{\%1 c_2}{K_{a2} + \%1}, [NH_2OH] =$$

$$\frac{-c_1 \%1 K_{a2} - c_1 \%1^2 + K_e K_{a2} + K_e \%1 - \%1^2 K_{a2} - \%1^3 - \%1 c_3 K_{a2} - \%1^2 c_3 + \%1 c_2 K_{a2}}{(K_{a2} + \%1) \%1},$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{\%1}, [NH_3] = \frac{c_2 K_{a2}}{K_{a2} + \%1}\}$$

$$\%1 := \text{RootOf}(\_Z^4 + (c_1 + K_{a1} + c_3 + K_{a2}) \_Z^3 + (c_1 K_{a2} + K_{a1} K_{a2} - c_2 K_{a2} + K_{a1} c_3 - K_e + c_3 K_{a2}) \_Z^2 + (-K_{a1} K_e - K_{a1} c_2 K_{a2} + K_{a1} c_3 K_{a2} - K_e K_{a2}) \_Z - K_{a1} K_e K_{a2})$$

La résolution formelle passe par celle d'un polynôme de degré 4, d'où l'intérêt de la méthode de la réaction prépondérante!

STUDENT > **c1:=0.1:c2:=0.2:c3:=0.2:Ka1:=10^(-6.):Ka2:=10^(-9.2):Ke:=10^(-14.):**

STUDENT > **solve({eq1,eq2,eq3,eq4,eq5,eq6},{[NH2OH],[NH3OH+],[NH3],[NH4+],[H3O+],[OH-]});#seul l'ensemble contenant des valeurs toutes >0 est à considérer!**

$$\{[NH_3OH^+] = .1000003333, [NH_2OH] = -.3333340736 \cdot 10^{-6}, [OH^-] = -.3333329577 \cdot 10^{-13},$$

$$[NH_3] = -.4206377626 \cdot 10^{-9}, [H_3O^+] = -.3000003338, [NH_4^+] = .2000000004\}, \{[NH_3OH^+] = -.2001887550,$$

$$[NH_2OH] = .3001887550, [OH^-] = -.1499528557 \cdot 10^{-7}, [NH_3] = -.0001894069165,$$

$$[H_3O^+] = -.6668762626 \cdot 10^{-6}, [NH_4^+] = .2001894069\}, \{[NH_3OH^+] = -.5590965558 \cdot 10^{-6},$$

$$[NH_2OH] = .1000005591, [OH^-] = -.001788609822, [NH_3] = .2017880507, [H_3O^+] = -.5590934299 \cdot 10^{-11},$$

$$[NH_4^+] = -.001788050720\}, \{[NH_3] = .1982277982, [H_3O^+] = .5640902774 \cdot 10^{-11},$$

$$[NH_4^+] = .001772201792, [NH_3OH^+] = .5640870955 \cdot 10^{-6}, [NH_2OH] = .09999943591,$$

$$[OH^-] = .001772765885\}$$

**La solution qui convient est donc :**

$$[H_3O^+] = .5640902774e-11 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3OH^+] = .5640870955e-6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = .1772765885e-2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3] = .1982277982 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_2OH] = .9999943591e-1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_4^+] = .1772201792e-2 \text{ mol.L}^{-1}$$