

## A - Les Acides et Les Bases (pH)

Parmi les différents types d'équilibres, les équilibres acido-basiques sont parmi les plus importants parce qu'ils comprennent un grand nombre de transformations chimiques.

Les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) sont polaires et c'est la conséquence pour que ces corps se dissocient selon la réaction suivante :



Comme toute réaction équilibrée, elle satisfait la loi d'action de masse :

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

On définit une nouvelle constante d'équilibre (K<sub>c</sub>) appelée *produit ionique de l'eau* :

$$K_c = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

$$\text{Ex : } K_c (25^\circ C) = 10^{-14} \quad ; \quad \text{avec : } \frac{d(\log K_c)}{dT} = \frac{\Delta H_c^\circ}{RT^2}$$

Avant d'attaquer l'aspect mathématique des équilibres acido-basiques, nous étudierons d'abord la nomenclature et la classification des acides.

### I - THEORIE DES ACIDES ET DES BASES

#### I-1 - Théorie d'Arrhénius

Pour expliquer la conductibilité des solutions d'électrolytes, Arrhénius a supposé qu'elles renfermaient des systèmes chargés électriquement : des ions. Placés dans un champ électrique, ils se déplacent et permettent le passage du courant.

Arrhénius supposait que les ions étaient en équilibre avec les molécules non dissociées ; on peut écrire, suivant cette hypothèse, la dissociation de l'acide acétique :



On admet que les différents acides ont des forces différentes qui s'expliquent par une variation dans le degré de dissociation, défini comme le rapport du nombre des moles dissociées au nombre total des moles.

Un schéma semblable s'appliquant au comportement des bases, que l'on croyait toutes capables de produire des ions hydroxydes en solution :



Ainsi, le proton était la cause des propriétés acides, et l'ion hydroxyde celle des propriétés basiques.

Quoique ce point de vue fut une étape importante de la théorie chimique, il amena certaines difficultés. La première concernait la nature du proton en solution aqueuse et la deuxième se rapportait au fait que des substances ne contenant pas d'ion hydroxyde étaient capables d'agir comme bases.

#### I-2 - La nature de H<sup>+</sup>(aq)

L'ion H<sup>+</sup> qui a une grande importance dans la chimie des solutions aqueuses ne peut exister. En effet il se réduit au rayon du noyau de l'atome d'hydrogène, celui-ci, de très petite dimension (10<sup>-4</sup> Å), va créer dans son voisinage un champ électrique intense et se fixer sur les autres particules présentes.

Dans l'eau nous trouverons des ions hydratés H(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>, on considère en général l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et H(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>, où le proton se trouve prisonnier au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre molécules d'eau.

L'écriture H<sup>+</sup> peut être considérée comme une simplification qui remplace celle des ions existants réellement : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

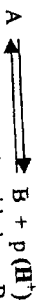
#### I-3 - Le concept de Brønsted-Lowry

##### I-3-1 - Définition

La définition de Brønsted-Lowry donne assez d'extension aux termes acide et base pour comprendre des substances autres que H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> :

Un acide A est un corps susceptible de libérer un proton et une base B sera un corps capable de fixer un proton.

Le transfert du proton peut donc s'écrire sous la forme :



A et B forment un couple acide-base. B est base conjuguée de l'acide A.

A chaque acide correspond une base conjuguée et réciproquement.

Ainsi CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> est la base conjuguée de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH parce que la dissociation donne :



Il est alors logique de parler de l'acide conjugué à la base ammoniac NH<sub>3</sub>, parce qu'on peut alors écrire :



##### I-3-2 - Conséquences

On peut distinguer trois sortes d'acides :

- acides moléculaires : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ...
- acides anioniques : ce sont les anions acides des polyacides susceptibles de céder des protons HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- acides cationiques : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ...

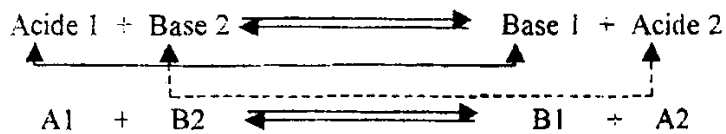
il en résulte donc deux types de base :

- bases moléculaires :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  ...
- bases anioniques :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et les anions des solutions aqueuses.

Les anions hydrogénés des polyacides ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) et l'eau elle-même qui peuvent indifféremment céder ou accepter un proton ont un double rôle acido-basique : ils sont ampholytes ou amphotères.

**I - 3 - 3 - Réaction acide-base ; Force des acides et des bases**

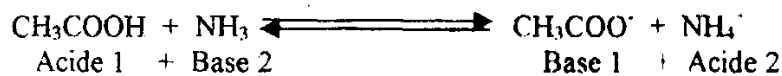
La réaction acide-base est l'échange d'un proton entre un acide et une base selon :



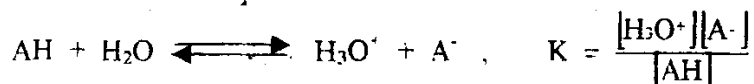
A1 et B1 sont conjugués ainsi que A2 et B2.

Cette dernière réaction, qui s'écrit sans faire intervenir les ionisations préalables de l'acide et de la base, permet de mesurer quantitativement la force des acides en s'intéressant au degré de conversion des réactifs.

Considérons, par exemple, la réaction :



On voit que le degré de transformation en produits est déterminé non seulement par la tendance de l'acide 1 à perdre un proton, mais aussi par la tendance de la base 2 à accepter un proton. Si le degré de transfert du proton dépend à la fois des propriétés de l'acide 1 et de celles de la base 2, il est évident que la seule bonne façon de comparer les forces des différents acides est de mesurer leur tendance à céder un proton à la même base. En vérifiant la capacité qu'ont plusieurs acides à transférer un proton à l'eau, on peut les ranger par ordre de force. La constante de dissociation de l'acide, c'est-à-dire la constante d'équilibre de la réaction :



permet de quantifier la force d'un acide.

Notons enfin qu'il y a une relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée. Par exemple, nous disons que HCl est un acide fort parce qu'il a une grande tendance à perdre un proton ; sa base conjuguée, l'ion chlorure, aura ainsi une très faible tendance à acquérir un proton et est, par conséquent, une base faible.

#### **I - 4 - Le concept de Lewis**

La définition de Lewis étend le concept acide-base à des réactions où les protons n'interviennent pas.

D'après Lewis un acide est toute substance qui peut accepter au moins un doublet (c'est-à-dire possédant une orbitale vacante) et une base, une substance pouvant céder des électrons [c'est-à-dire possédant en général des doublets non liants, ou des densités électroniques locales élevées (liaisons multiples)].

L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est typiquement une base de Lewis et le trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ), un acide de Lewis.

**II - DEFINITIONS**

**1- pH d'une solution aqueuse**

Cette notion introduite par Sorensen en 1909, trouve son intérêt dans la facilité de son emploi : elle allège la notation des concentrations, on a :

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] = -\log_{10} [H_3O^+]$$

**2- Normalité d'une solution acide ou basique**

C'est le nombre de moles H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> susceptibles d'être libérées ou capées par litre de solution.

**3- Coefficient (ou degré) de dissociation α**

Soit une substance susceptible de dissocier suivant :



Si à l'instant initial t = 0, la concentration en S est [S]<sub>0</sub>, tandis qu'à l'instant t = 0,

[A]<sup>-</sup> et [B]<sup>+</sup> sont nulles, alors qu'à l'instant t elles ont des valeurs [A] et [B]

Par définition, à l'instant t, le coefficient de dissociation α de la substance S est égal au rapport du nombre de moles initiales de S, d'où

$$\alpha = \frac{[S]_0 - [S]}{[S]_0} = \frac{[A^-] + [B^+]}{[S]_0}$$

Evidemment α est toujours inférieur ou égal à 1.

Un acide AH de concentration initiale [AH]<sub>0</sub> peut s'ioniser selon :



Dans ce cas,

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[AH]_0} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} = \frac{[AH]_0 - [AH]}{[AH]_0}$$

Bien entendu, dans le cas où le nombre de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de cette réaction est beaucoup plus grand que celui des H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de l'eau, on peut écrire [A] = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

**4- Produits ionique de l'eau**

Des mesures de précision montrent que le pH d'une eau fraîchement distillée est de 7, d'où [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-7</sup>. Or, dans l'eau, la seule réaction possible est :



La solution étant électriquement neutre, nous avons :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

et pour l'eau pure :

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C.$$

ce produit s'appelle produit ionique de l'eau et a pour symbole K<sub>e</sub> :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C.$$

**III - FORCE DES ACIDES ET DES BASES**

**III-1 - Cas général**



Soit la réaction équilibrée acide-base :

$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]}$$

A l'équilibre, le rapport :

est constant à une température donnée.

Si K >> 1, A<sub>1</sub> est un acide beaucoup plus fort que A<sub>2</sub>

B<sub>2</sub> est une base beaucoup plus forte que B<sub>1</sub>

**III-2 - Cas des couples où intervient l'eau**

**III-2-1 - Eau pure**



Pour cette réaction :

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Or dans l'eau pure, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et [OH<sup>-</sup>] sont très faibles, donc :

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g}} \approx 55,5 \text{ mol.l}^{-1} \approx \text{constante}$$

à 25 °C,

$$K [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = K_e$$

La valeur de K<sub>e</sub> peut être obtenue expérimentalement à partir de mesures de conductivités ; elle varie avec la température :

t(°C)	10 <sup>14</sup> K <sub>e</sub>
0	0,10
18	0,58
25	1
50	5,6
100	48

On retiendra donc :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

**III-2-2 - Acide A dans l'eau**

Considérons une solution d'un acide dans l'eau, nous avons la réaction :



Il lui correspond une constante:

$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[A][H_2O]}$$

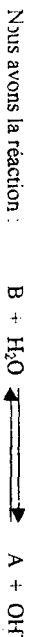
Pour une solution diluée nous savons que  $[H_2O] = 55,5$ .

Psons :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = 55,5 K$$

Cette constante permet de caractériser le couple A, B ; on l'appelle constante d'acidité.

### III - 2 - j - Base B dans l'eau



Nous avons la réaction :

$$K_b = \frac{[A][OH^-]}{[B]}$$

Ainsi que l'on a posé :

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

éfectuons le produit  $K_a \times K_b$ , il vient :

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

D'où:  $pK_a + pK_b = pK_e = 14$ , à 25 °C

Les forces relatives de A et B varient donc en sens inverse, et on peut caractériser un couple acide-base pour une seule constante  $K_a$  ou  $K_b$ , ainsi, plus le constante est élevée, ou le  $pK$  faible, plus l'acide est fort, la base associée sera alors une base faible ; au contraire la base associée à un acide faible est forte.

Par exemple les acides ci-dessous sont rangés par force décroissante :

$H_2O^+$	$CH_3CO_2H$	$NH_4^+$	$H_2O$
$pK$ -1,74	4,75	9,24	15,74

Par ordre de force décroissante nous trouvons les bases:

$OH^-$	$NH_3$	$CH_3CO_2^-$	$H_2O$
--------	--------	--------------	--------

**Remarque :**

$K_a$ ,  $n$  est une constante caractéristique du couple (A, B) que dans un solvant donné ; ici l'eau.

### III - 3 - Relation entre $K_a$ et $\alpha$

Considérons une solution d'acide acétique de molarité  $n$  :



Le coefficient de dissociation étant  $\alpha$ , il y a dans la solution :

$n(1 - \alpha)$  moles de  $CH_3COOH$  non dissociées

$n\alpha$  ions  $CH_3COO^-$

$n\alpha$  ions  $H_3O^+$

$H_3O^+$  provenant de la dissociation de l'eau.

De sorte que :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{n\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si  $\alpha$  croît de 0 à 1, la fraction  $\alpha^2/(1 - \alpha)$ , dont le numérateur croît et le dénominateur décroît, est une fonction croissante de  $\alpha$ . Il en résulte que la dissociation d'un acide faible est favorisée par sa dilution. D'une façon plus générale, il en est de même pour tout électrolyte faible (**Loi de dilution d'Ostwald**).

### IV - ETUDE DU pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

#### IV - 1 - Position du problème

L'eau jouant le rôle d'acide ou de base, un couple ( $A_1$ ,  $B_1$ ) peut réagir suivant :



l'une des deux réactions pouvant être remplacée par la réaction obtenue en éliminant  $A_1$  et  $B_1$  :



La méthode générale de calcul pH d'une solution aqueuse consiste à :

- a - écrire les réactions d'ionisation ;
- b - écrire la réaction d'auto ionisation de l'eau ;
- c - établir les lois d'action de masses :  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_e$  ;
- d - établir les équations de conservation de masse ;
- e - établir les équations d'électronéutralité ;
- f - faire les approximations.

#### IV - 2 - pH d'une solution d'acide fort

$\alpha$  - Dans le cas général :  $10^6 M < [H_3O^+] < 10^{-1} M$  (Acide ni concentré ni très dilué)



$K_a = [H_3O^+][OH^-]$  (c)  
 $[AH] = [A^-] = C$  (d)  
 $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (e)  
 milieu acide :  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$  (f)

$\Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] = C$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}C$

**B - Cas où l'acide est très dilué :**  $[HA] < 10^{-6} M$

Dans ce cas là, on ne peut plus négliger les ions  $(OH^-)$  de l'eau

$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$   
 $= C + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$   $\Rightarrow [H_3O^+]^2 - C[H_3O^+] - K_w = 0$   
 $[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}[H_3O^+] \Rightarrow +\log_{10} 2 - \log_{10}(C + \sqrt{C^2 + 4K_w})$

**Exemple :**

HCl :  $10^{-8} M$

Si :  $\text{pH} = -\log_{10}[H_3O^+] = 8$

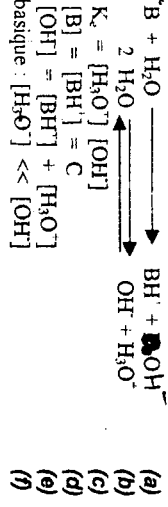
(IMPOSSIBLE)

$\Rightarrow \text{pH} = +\log_{10} 2 - \log_{10}(C + \sqrt{C^2 + 4K_w})$   
 $\text{pH} = +\log_{10} 2 - \log_{10}(10^{-8} + \sqrt{10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}})$   
 $\text{pH} = 6,90$

pH d'un acide varie entre 1 et 7

**IV-3 - pH d'une solution de base forte**

**g - Dans le cas général :**  $10^{-6} M > C_B > 10^{-1} M$  (Base ni concentrée ni très diluée)



$\Rightarrow [BH^-] = [OH^-] = C$  ;  $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{C}$

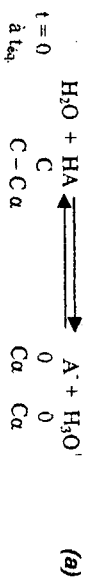
$\Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10} \frac{K_w}{C} = 14 + \log_{10} C$

**B - Base très diluée :**  $C_B < 10^{-6} M$

$[OH^-] = [BH^-] + [H_3O^+]$  (On néglige pas la  $[H_3O^+]$ )  
 $= C + \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 - C[OH^-] - K_w = 0$

$[OH^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2}$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \log_{10} 2 + \log_{10}(C + \sqrt{C^2 + 4K_w})$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \log_{10} 2 + \log_{10}(C + \sqrt{C^2 + 4K_w})$

**IV-4 - pH d'une solution d'acide faible**

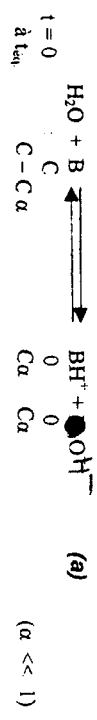


$2 H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  (b)  
 $K_a = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$   $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{C\alpha^2}{C - C\alpha} \approx \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$  (c)

Conservation de masse :  $[HA] + [A^-] = C$  (d)  
 Electroneutralité :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (e)  
 Approximations (milieu acide) :  $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$  et  $[A^-] \ll [HA]$  (f)

$\Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] = C\alpha \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$   
 $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C}$   
 $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log_{10} C)$  avec :  $pK_a = -\log_{10} K_a$

**IV-5 - pH d'une solution de base faible**



$2 H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  (b)  
 $K_b = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$   $K_b = \frac{[BH^-][OH^-]}{[B]}$  (c)

Conservation de masse :  $[B] + [BH^-] = C$  (d)  
 Electroneutralité :  $[OH^-] = [BH^-] + [H_3O^+]$  (e)  
 Approximations (milieu basique) :  $\Rightarrow [H_3O^+] \ll [OH^-]$  et  $[BH^-] \ll [B]$  (f)

$\Rightarrow [B] = C$  ;  $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow [OH^-] = (K_b C)^{1/2} = \frac{K_b}{[H_3O^+]}$  (f)  
 $\Rightarrow \frac{1}{[H_3O^+]} = \frac{(K_b C)^{1/2}}{K_a K_b} \Rightarrow [H_3O^+] = \left( \frac{K_a K_b}{C} \right)^{1/2}$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}[H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log_{10} K_a - \frac{1}{2} \log_{10} K_b + \frac{1}{2} \log_{10} C$   
 $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log_{10} C) = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \log_{10} C)$

V - SOLUTION TAMPON

On appelle solution tampon, une solution, dont son pH varie peu lorsqu'on ajoute une quantité d'acide ou de base ou lorsqu'on la dilue et cette résistance aux variations de pH constitue l'effet tampon

Réalisation

On peut réaliser ces solutions tamponnées en faisant, dans un solvant dissociant comme l'eau, un mélange équimoléculaire :

- Soit d'un acide faible (CH<sub>3</sub>COOH) et d'un sel d'acide faible (ex : CH<sub>3</sub>COONa) ;
- Soit d'une base faible (NH<sub>3</sub>) et d'un sel de base faible (ex : NH<sub>4</sub>Cl)

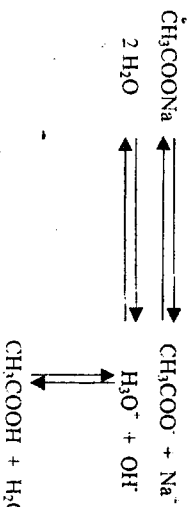
Dans le premier cas, le pH de la solution est en zone acide, dans le second cas en zone alcaline (basique).

Voici quelques exemples de solutions tamponnées :

Acide chlorhydrique et citrate de sodium	pH
Acide acétique et acétate de sodium	Entre 1 et 3,5
Acide borique et soude	Entre 3,6 et 5,6
Glycocolle et soude	Entre 7,8 et 10
	Entre 8,5 et 13

L'effet tampon de telles solutions s'explique par le fait qu'elles comportent deux constituants l'un susceptible de fixer des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, l'autre d'en libérer.

Ainsi le tampon acétate de sodium - acide acétique donne lieu aux réactions suivantes :



Si l'on ajoute des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ils se combinent à CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et le pH ne varie pas ; si la concentration en OH<sup>-</sup> croît, ceux-ci se combinent à des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour donner de l'eau ; la disparition des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est alors compensée par l'apparition d'autres ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de la dissociation de CH<sub>3</sub>COOH et le pH ne varie pas

$$\text{pH} = \left( \text{pK}_a + \log_{10} \left[ \frac{[A^-]}{[HA]} \right] \right)$$

VI - DOSAGE ACIDE-BASE (REACTIONS DE NEUTRALISATION)

VI-1 - Principe du dosage acide-base

Doser un acide par une base (ou réciproquement) c'est-à-dire déterminer son titre, revient en pratique à déterminer la quantité d'acide (ou de base) contenue dans une certaine prise d'essai de la solution à analyser, en faisant réagir sur cet acide (ou cette base) une solution basique (ou acide) de titre connu.

Par exemple, soit une prise de volume V<sub>1</sub> d'une solution de normalité N<sub>1</sub> d'un acide A<sub>1</sub>. Soit une solution basique B<sub>2</sub> (normalité N<sub>2</sub>, volume V<sub>2</sub>). Lorsqu'on aura versé un nombre d'équivalents basiques égal au nombre d'équivalents acides contenus dans la solution de départ, on aura la relation fondamentale :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

on aura atteint le point d'équilibre.

VI-1-1 - Précision d'un dosage

Soit la réaction de dosage acide-base



Pour cette réaction :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_1}{K_2}$$

K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> étant les constantes d'acidité des acides A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>. Pour que le dosage de A<sub>1</sub> par A<sub>2</sub> soit possible, il faut que la quantité résiduelle d'acide A<sub>1</sub> au point d'équivalence soit négligeable devant la quantité à doser. Il faut donc que, au point d'équivalence, le rapport :

$$[A_1] / [B_1]$$

soit le plus petit possible. Au point d'équivalence, nous avons :

$$[A_1] = [B_2] \text{ et } [B_1] = [A_2] \text{ d'où :}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = K = \frac{[B_1]}{[A_1]}$$

soit :

$$\frac{[A_1]}{[B_1]} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = 10^{\frac{\text{pK}_2 - \text{pK}_1}{2}}$$

pour augmenter la précision du dosage, on a donc intérêt à choisir un réactif de pk aussi différent que possible de celui de l'acide ou de la base à doser, d'où l'emploi général des bases fortes et acides forts

Cette précision optimale ne tient pas compte des erreurs expérimentales qui, en fait, sont les seules dont il faut tenir compte dans pratiquement tous les cas :

- incertitude sur le titre du réactif titrant
- incertitude sur le volume de la prise d'essai
- incertitudes sur le volume du réactif titrant

La réalisation d'un dosage impose une dernière condition d'ordre pratique: il faut pouvoir repérer le point d'équivalence. Les méthodes utilisées sont la mesures du pH et la méthode des réactifs colorés.

**VI - 2 - Réactions de neutralisation**

Généralement : **Acide + Base**  $\rightleftharpoons$  **Sel + H<sub>2</sub>O**

**VI - 2 - 1 - Neutralisation d'un acide fort A<sub>1</sub> par une base forte B<sub>1</sub>**



[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] sont apportés par l'acide :  $\frac{N_a V_a}{V_a + V_b}$

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] sont captés par la base :  $\frac{N_b V_b}{V_a + V_b}$

Au point équivalent : N<sub>a</sub> V<sub>a</sub> = N<sub>b</sub> V<sub>b</sub> et le pH = 7

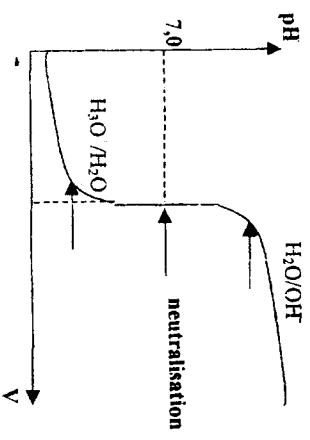


Figure X-1 - Dosage d'un acide fort par une base forte

**VI - 2 - 2 - Neutralisation d'un acide faible par une base forte**



Au point équivalent : N<sub>a</sub> V<sub>a</sub> = N<sub>b</sub> V<sub>b</sub> et le pH du mélange est basique [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] << [OH<sup>-</sup>]

Réagissent avec les cations H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de la solution de A<sub>1</sub>.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \left( pK_a + \log_{10} \frac{N_b V_b}{V_a + V_b} \right)$$

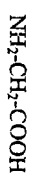
**VI - 2 - 3 - Neutralisation d'un acide fort par une base faible**

Au point équivalent : N<sub>a</sub> V<sub>a</sub> = N<sub>b</sub> V<sub>b</sub> et le pH du mélange est acide [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] >> [OH<sup>-</sup>]

$$pH = \frac{1}{2} \left( pK_a + \log_{10} \frac{N_a V_a}{V_a + V_b} \right)$$

**VII - CAS PARTICULIER D'EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE : POINT ISOELECTRIQUE D'UN ACIDE AMINE**

Les acides aminés sont à la fois acides et basiques. R désignant un groupement organique, on peut les formuler NH<sub>2</sub>-R-COOH. Le plus simple est le glycocolle :



- En solution aqueuse, on a les diverses espèces:
- a- NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH : forme neutre,
  - b- NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COOH : cation
  - c- NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> : ion mixte ou double (Zwitter-ion),
  - d- NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> : anion

Il existe alors deux groupes d'équilibres où l'amino-acide joue le rôle acide ou basique.

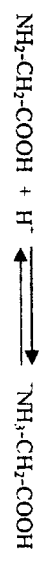
Sous une autre forme, on peut définir deux constantes d'acidité K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub>.

Le passage (b)  $\rightleftharpoons$  (c) s'écrit :



(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>)(H<sup>+</sup>) = K<sub>1</sub> (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COOH) (1)

De même pour (a)  $\rightleftharpoons$  (b) :



(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COOH) = K<sub>1</sub><sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH)(H<sup>+</sup>) (2)

Exprimons (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) à partir de l'équation (1) et (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) à partir de l'équation (2), et additionnons :

(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) + (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) = K<sub>1</sub>  $\frac{(NH_3^+-CH_2-COOH)}{(H^+)}$



En posant :

$$K_1 = k_1 + \frac{1}{k_1}$$

$K_1$  est la première constante d'acidité.

La seconde constante s'écrit de manière analogue :

$$K_2 = \frac{(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}) + (\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-)}$$

On trouve respectivement  $pK_1 = 2,350$  et  $pK_2 = 9,778$ .

En milieu fortement acide, contenant donc beaucoup d'ions  $\text{H}^+$ , ce sont les cations qui dominent et, dans un champ électrique, l'amino-acide se déplace vers la cathode : il y a électrophorèse. C'est le déplacement inverse en milieu très basique où ce sont les anions qui dominent. En milieu de pH convenable, ce phénomène de migration disparaît : c'est le point isoélectrique. Il est pratiquement obtenu lorsque les concentrations de l'anion (d) et du cation (b) sont égales, car les mobilités de ces deux ions sont extrêmement voisines.

Or :

$$K_1 K_2 = (\text{H}^+)^2 \frac{(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-)}{(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH})}$$

Au point isoélectrique, on a donc :

$$K_1 K_2 = (\text{H}^+)^2$$

d'où :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

### VIII - INDICATEURS COLORES

L'ors d'un dosage acido-basique, on peut mettre en évidence la fin du dosage en utilisant un indicateur coloré.

On appelle indicateur un acide faible (ou une base faible) ayant une couleur sous sa forme non ionisée ( $\text{HIn}$ ) et une autre couleur dans la forme dissociée  $\text{In}^-$ .

En solution aqueuse, on aura :



Soit  $K_a$  la constante d'acidité de  $\text{HIn}$  :

$$K_a = \frac{(\text{In}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HIn})}$$

d'où :

$$\frac{(\text{In}^-)}{(\text{HIn})} = \frac{K_a}{(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Si le pH croît, ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) décroît et le rapport  $(\text{In}^-)/(\text{HIn})$  croît : la teinte de  $\text{In}^-$  l'emporte peu à peu sur celle de  $\text{HIn}$ . En prenant les deux extrêmes, nous pourrions donc dire qu'en milieu suffisamment basique, c'est la teinte de  $\text{In}^-$  qu'on obtient (teinte basique), et qu'en milieu suffisamment acide, c'est celle de  $\text{HIn}$  (teinte acide).

Fréquemment, il se trouve qu'on est franchement dans le premier domaine si :

$$\frac{(\text{In}^-)}{(\text{HIn})} > 10$$

et dans le second si :

$$\frac{(\text{In}^-)}{(\text{HIn})} < \frac{1}{10}$$

Le domaine basique est donc défini par :

$$\frac{K_a}{(\text{H}_3\text{O}^+)} > 10$$

c'est-à-dire :  $\log K_a - \log (\text{H}_3\text{O}^+) > 1$ , ce qui s'écrit aussi :

$$\text{pH} > pK_a + 1$$

Le domaine acide correspond, de même, à :

$$\frac{K_a}{(\text{H}_3\text{O}^+)} < \frac{1}{10}$$

c'est-à-dire :  $\text{pH} < pK_a - 1$

La zone de virage de l'indicateur est donc située entre les valeurs  $pK_a - 1$  et  $pK_a + 1$  du pH de la solution, ce qui fait un intervalle de deux unités de pH.

Par exemple, le dosage d'un acide fort par une base forte, en solution à peu près décimolaire, montre que la courbe représentant le pH en fonction du volume versé croît rapidement au moment de la neutralisation, entre les valeurs 4 et 10 environ pH.

Un indicateur tel que l'héliantine, par exemple, dont la zone de virage se situe entre les pH : 3,1 et 4,4 convient dans ce cas.

Indicateur coloré	pK	Domaine de virage (pH)	Couleur en milieu		
			Acide	Intermédiaire	Alcalin
Bleu de thymol	1,51	1,2 - 2,8	Rouge	Orangé	Jaune
Bleu de bromophénol	6,98	3,0 - 4,6	Jaune	Vert	Bleu
Héliantine	3,7	3,1 - 4,4	Rouge	Orangé	Jaune
Vert de bromocrésol	4,65	3,8 - 5,4	Jaune	Vert	Bleu
Rouge de méthyle	5,1	4,2 - 6,3	Rouge	Orangé	Jaune
Rouge de phénol	7,9	6,8 - 8,4	Jaune	Orangé	Rouge
Rouge de crésol	8,3	7,2 - 8,8	Jaune	Orangé	Pourpre
Bleu de thymol	8,9	8,0 - 9,6	Jaune	Vert	Bleu
Phénolphthaleïne	9,7	8,3 - 10	Incolore	Rose	Rouge