

### 3 – RÉACTIONS ACIDOBASIQUES

L'ACIDO-BASICITÉ est un concept très général, qui dépasse largement le cadre des solutions aqueuses. Les problèmes ne sont pas les mêmes dans tous les solvants, mais il est possible de faire une théorie générale du concept d'acido-basicité. Nous nous limiterons, dans ce chapitre, au cas des solutions aqueuses, qui sont de la plus grande importance, en particulier dans les phénomènes biologiques, mais aussi géologiques (l'eau étant omniprésente sur Terre intervient dans les processus de formation et de transformation des roches).

La théorie des acides et celle des bases sont restées distinctes jusqu'aux travaux de BRØNSTED et LOWRY (1923), qui ont montré qu'il s'agit de deux facettes d'un même phénomène (l'échange d'un proton  $H^+$  entre un donneur et un accepteur), et ont posé indépendamment les bases de la théorie moderne de l'acido-basicité. Parallèlement, LEWIS (1923) a suggéré une définition plus générale de l'acido-basicité, basée sur la notion d'accepteur et de donneur de doublet d'électrons (*cf* le chapitre sur la structure des molécules). La théorie de LEWIS a été complétée par les notions d'acides et de bases durs et mous, dues à PEARSON (1963). Ces dernières théories, importantes surtout dans des milieux non aqueux, restent plus qualitatives que la théorie de BRØNSTED et LOWRY en raison de difficultés importantes à mesurer la forces des acides et des bases en milieux non aqueux.

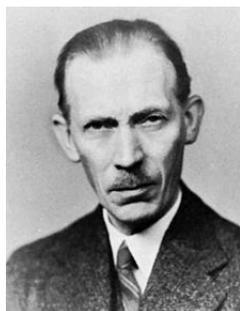


photo : Peter Elfelt

Joannes BRØNSTED (1879 - 1947)  
chimiste danois



source : Faraday society

Thomas Martin LOWRY (1874 - 1936)  
chimiste anglais

Vidéo sur les couples acide-base : <https://go.screenpal.com/watch/c3XeYbVupNA>

Viéo sur le pH et sa mesure : <https://go.screenpal.com/watch/c3XerjVuCVW>

## Plan du chapitre

<b>1 Acido-basicité en solution aqueuse</b>	<b>3</b>
1.1 Couple acide-base	3
1.2 Réaction acido-basique	3
1.3 Autoprotolyse de l'eau	4
1.4 pH d'une solution	5
1.5 Constante d'acidité	7
1.6 Diagramme de prédominance et diagramme de distribution	8
1.7 Cas des acides aminés	13
<b>2 Étude des réactions acido-basiques en solution</b>	<b>15</b>
2.1 Réaction des acides et des bases avec l'eau	15
2.2 Réaction impliquant deux couples quelconques	19
<b>3 Solution tampon</b>	<b>27</b>
3.1 Définition d'une solution tampon	27
3.2 Préparation d'une solution tampon	28
<b>4 Titrages acido-basiques</b>	<b>29</b>
4.1 Définition et suivi d'un titrage	29
4.2 Titrages pH-métriques	29
4.3 Indicateur coloré	31

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p><b>C.2.2. Application aux transformations modélisées par des réactions acide-base</b></p> <p>Couple acide-base. Constante d'acidité <math>K_a</math> d'un couple, constantes d'acidité des couples acide-base de l'eau.</p>	<p>Reconnaître un couple acide-base. Écrire l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité d'un couple donné.</p>
<p>pH, diagramme de prédominance, diagramme de distribution ; tracé et exploitation. Application aux acides aminés ; point isoélectrique.</p>	<p>Extraire les valeurs de constantes d'acidité de courbes de distribution et de diagramme de prédominance. <b>Capacité numérique</b> : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples acide-base, et déterminer la valeur du point isoélectrique d'un acide aminé.</p>
<p>Réaction acide-base ; relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constante d'acidité des couples mis en jeu.</p>	<p>Reconnaître une réaction acido-basique à partir de son équation. Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant une transformation en solution aqueuse et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.</p>
<p>Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau, modèle des acides et bases forts, des acides et des bases faibles. Exemples usuels d'acides et de bases : nom, formule et caractère faible ou fort des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, éthanoïque, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac.</p>	<p>Identifier le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base à partir d'informations fournies (pH d'une solution de concentration donnée, espèces présentes dans l'état final, constante d'acidité <math>K_a</math>). Citer l'influence de la constante d'acidité et de la concentration de l'acide ou de la base sur le taux d'avancement de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.</p>
<p>Exploitation de diagrammes de prédominance et état final d'un système.</p>	<p>Extraire les données thermodynamiques pertinentes de tables pour étudier un système en solution aqueuse. Utiliser les diagrammes de prédominance pour identifier des espèces incompatibles ou prévoir la nature des espèces majoritaires. Déterminer la composition d'un système dans l'état final pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique, en simplifiant éventuellement les calculs à l'aide d'hypothèses adaptées. <b>Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</b></p>
<p>Solution tampon.</p>	<p>Citer les propriétés d'une solution tampon, et les relier à sa composition. Citer des couples acide-base jouant un rôle de tampon dans des systèmes biologiques ou géologiques.</p>

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Acido-basicité en solution aqueuse

## 1.1 Couple acide-base

Selon Brønsted, un **acide** est un **donneur de proton**, c'est-à-dire une espèce susceptible de **libérer un proton**  $H^+$  ; une **base** au contraire est un **accepteur de proton**, donc une espèce susceptible de **capter un proton**  $H^+$ .

À tout acide correspond une base, dite **base conjuguée**, formée à l'issue de la libération du proton. Inversement, à toute base correspond un **acide conjugué** issu de la capture du proton par la base. Ces deux espèces forment un **couple acide-base**. On symbolise l'échange d'un proton<sup>1</sup> entre un acide HA et sa base conjuguée  $A^-$  par la demi-équation acido-basique suivante :



Une base s'obtient à partir de son acide conjugué en lui retirant un  $H^+$  :

- la base conjuguée de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est l'ion hydrogénosulfate  $HSO_4^-$ ,
- la base conjuguée de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est l'ion dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$ ,
- la base conjuguée de l'acide chlorhydrique HCl est l'ion chlorure  $Cl^-$ ,
- la base conjuguée de l'ion ammonium  $NH_4^+$  est l'ammoniac  $NH_3$ .

Réciproquement, un acide s'obtient à partir de sa base conjuguée en lui ajoutant un  $H^+$  :

- l'acide conjugué de l'ion hydroxyde  $HO^-$  est l'eau  $H_2O$ ,
- l'acide conjugué de l'ammoniac  $NH_3$  est l'ion ammonium  $NH_4^+$ ,
- l'acide conjugué de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  et l'ion hydrogencarbonate  $HCO_3^-$ .

Pour le couple  $NH_4^+/NH_3$  (ion ammonium et ammoniac), la demi-équation s'écrit :  $NH_4^+ = NH_3 + H^+$ .

Un **ampholyte**, ou espèce **amphotère**, est **à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple**.

En fonction du milieu réactionnel dans lequel il se trouve, un ampholyte se comporte soit comme un acide soit comme une base. À partir d'un ampholyte, on obtient son acide conjugué par ajout d'un  $H^+$  et sa base conjuguée par retrait d'un  $H^+$ .

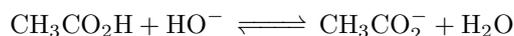
- L'eau  $H_2O$  est la base du couple  $H_3O^+/H_2O$  et l'acide du couple  $H_2O/HO^-$ .
- L'ion hydrogencarbonate  $HCO_3^-$  est la base du couple  $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$  et l'acide du couple  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ .  
On précise que  $(CO_2, H_2O)$  représente le dioxyde de carbone dissous, et  $CO_3^{2-}$  est l'ion carbonate.
- L'ion hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  est la base du couple  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  et l'acide du couple  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$  où  $PO_4^{3-}$  est l'ion phosphate.

## 1.2 Réaction acido-basique

En solution aqueuse, l'ion  $H^+$  a une durée de vie très courte. Un proton n'existe pas à l'état libre, et sa libération par un acide est *immédiatement* suivie par sa capture par une base. Il s'ensuit que la demi-équation acido-basique ne reflète pas une réaction chimique réelle. Une réaction acido-basique dans l'eau fait toujours intervenir l'acide HA d'un couple et la base  $B^-$  d'un autre couple. Elle peut dès lors s'interpréter comme la somme de deux demi-équations acido-basiques :



Par exemple, la réaction entre l'acide éthanoïque  $CH_3CO_2H$  et l'ion hydroxyde  $HO^-$  conduit à la base conjuguée de l'ion éthanoïque (l'ion éthanoate) et à l'acide conjugué de l'ion hydroxyde (l'eau) ; elle s'écrit :

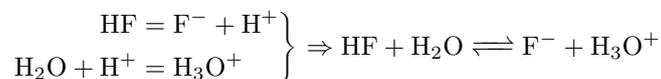


La réaction de l'ammoniac  $NH_3$  (base conjuguée de  $NH_4^+$ ) avec l'ion oxonium  $H_3O^+$  (acide conjugué de  $H_2O$ ) s'écrit :

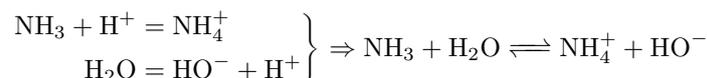
1. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande de nommer *hydron* la particule échangée dans une réaction acido-basique, et de réserver le terme *proton* à la particule élémentaire constituant le noyau de l'isotope 1 de l'atome d'hydrogène  $^1H$ .



Un cas fréquent est celui où l'une des espèces en réaction est l'eau, qui est un ampholyte. La mise en solution de fluorure d'hydrogène HF dans l'eau conduit à une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle d'une base puisque le fluorure d'hydrogène est un acide :



Inversement, lors de la mise en solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui est une base, dans l'eau, celle-ci joue le rôle d'un acide :

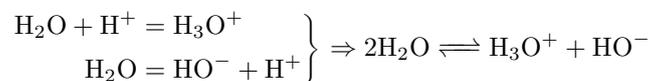


### 1.3 Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse, il est impératif de prendre en compte le solvant lorsqu'on fait de l'acido-basicité car l'eau a des propriétés acido-basiques.

L'eau est la base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ , où  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'ion **oxonium**. L'eau est l'acide du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ , où  $\text{HO}^-$  est l'ion **hydroxyde**.

L'eau, étant un ampholyte, peut réagir sur elle-même :



Dans l'eau, cette réaction a toujours lieu ; c'est l'**autoprotolyse de l'eau**. À l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les concentrations n'évoluent plus, les concentrations des deux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  ne sont pas quelconques. Elles sont liées par la constante d'équilibre de la réaction :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e} \quad (1)$$

où  $K_e$  est le **produit ionique de l'eau**, qui est une constante à température donnée. À 25 °C sa valeur numérique est  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . Tant qu'on reste proche de cette température, on pourra utiliser cette valeur. On note :

$$\boxed{\text{p}K_e = -\log K_e} \quad (2)$$

où  $\log$  est le **logarithme décimal**. À 25 °C, on a donc  $\text{p}K_e = 14$ . Comme l'autoprotolyse de l'eau a toujours lieu dans l'eau, la relation  $[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]K_e$  est **toujours vérifiée** à l'équilibre.

## 1.4 pH d'une solution

### 1.4.1 Définition

L'acidité d'un milieu est reliée à la quantité de protons  $H^+$  disponibles dans le milieu. Les protons réagissent souvent très rapidement avec de nombreux groupes fonctionnels organiques, et de nombreux composés inorganiques. L'acidité gouverne un grand nombre de phénomènes, parmi lesquels :

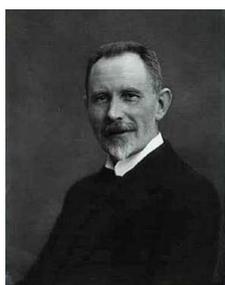
- la précipitation
- l'oxydoréduction
- la catalyse, y compris enzymatique
- etc

Rappelons qu'en solution aqueuse, les protons  $H^+$  se trouvent en fait sous forme d'ions oxonium  $H_3O^+$ , parfois notés  $H_{(aq)}^+$ , car tout proton libre dans l'eau réagit avec  $H_2O$ . Cependant, dans certains domaines de la chimie comme l'oxydoréduction, on écrit  $H^+$  ce qui est en réalité  $H_3O^+$ .

Pour mesurer l'acidité d'une solution, SØRENSEN a défini en 1909 une grandeur appelée pH (historiquement « potentiel d'hydrogène ») :

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}} \quad (3)$$

où  $[H_3O^+]$  est exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est une concentration de référence<sup>2</sup>, dont le rôle est de rendre sans dimension la grandeur sous le logarithme<sup>3</sup>



Søren SØRENSEN (1868 - 1939)  
chimiste danois

Cette définition du pH n'a de sens que pour les solutions « assez diluées ». En pratique, on considèrera qu'elle est utilisable tant que  $[H_3O^+] < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[HO^-] < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit tant que  $0 \leq \text{pH} \leq 14$ . Pour des solutions plus concentrées soit en ions hydronium soit en ions hydroxyde, il faut introduire un paramètre correctif dans l'expression du pH<sup>4</sup>.

### 1.4.2 Milieu acide, basique et neutre

Dans l'eau pure, la seule réaction qui se produit est l'autoprotolyse de l'eau, qui conduit à la formation d'une quantité égale d'ions  $H_3O^+$  et d'ions  $HO^-$ , soit  $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [HO^-]_{\text{eq}}$ , ce qui est la définition d'un **milieu neutre**. D'après (1), on a alors à l'équilibre :

$$[H_3O^+]_{\text{eq}}[HO^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}}^2 = K_e \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{eq}} = \sqrt{K_e}$$

c'est-à-dire qu'en milieu neutre, les concentrations sont :  $[H_3O^+] = [HO^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit encore :  $\text{pH} = \text{p}K_e/2 = 7,0$ <sup>5</sup>. Si on n'est pas à la neutralité acido-basique, alors on appelle :

- **milieu acide** un milieu tel que  $[H_3O^+] > [HO^-]$ , soit tel que  $\text{pH} < 7$ .
- **milieu basique** un milieu tel que  $[H_3O^+] < [HO^-]$ , soit tel que  $\text{pH} > 7$ .

2. En pratique, on omettra d'écrire  $C^\circ$  dans les calculs.

3. Raisonner en logarithme plutôt qu'en concentrations est de simplifier les valeurs numériques. En effet, la condition  $0 \leq \text{pH} \leq 14$  correspond à des concentrations en ions oxonium comprises entre  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le passage au logarithme permet la manipulation de nombres simples, mais il faut bien avoir à l'esprit que la variation d'une unité pH correspond à une variation d'un facteur 10 de  $[H_3O^+]$ .

4. En toute rigueur, ce paramètre correctif est déjà non négligeable pour des solutions dans lesquelles  $[H_3O^+]$  ou  $[HO^-]$  sont supérieures à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

5. Dans la pratique, il est illusoire de vouloir mesurer la valeur  $\text{pH} = 7$  pour l'eau pure. Il est quasiment impossible de débarrasser totalement l'eau des espèces qui y sont dissoutes, et qui ont des propriétés acido-basiques : ions métalliques comme  $Fe^{3+}$ , gaz dissous comme  $CO_2$ , etc.

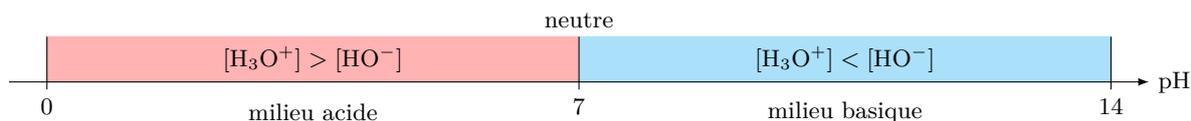


FIGURE 1 – Milieu acide, neutre et basique.

La démonstration du lien entre rapport des concentration et caractère acide est facile. En se rappelant que le produit ionique de l'eau est toujours valable à l'équilibre :

$$[H_3O^+] > [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 > K_e$$

Prenons le logarithme décimal qui est une fonction croissante :

$$\log [H_3O^+]^2 > \log K_e \Rightarrow 2 \log [H_3O^+] > \log K_e \Rightarrow -2\text{pH} > -\text{p}K_e \Rightarrow \text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2} = 7$$

### 1.4.3 Mesure du pH

Le pH se mesure avec un pH-mètre sur lequel sont branchées deux électrodes :

- l'électrode de verre (sensible au pH du milieu),
- une électrode de référence (par exemple l'électrode au calomel saturé ECS ou l'électrode au sulfate mercurieux ESM).

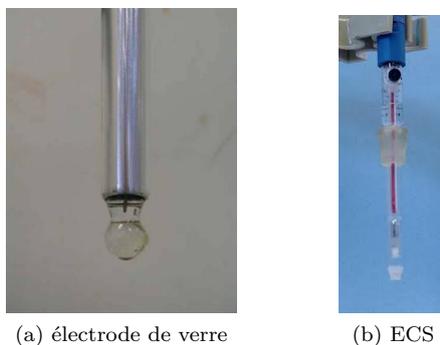


FIGURE 2 – Électrodes de mesures du pH.

Le pH-mètre mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes :  $e = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}}$  (les chimistes notent le potentiel électrique  $E$ ), puis convertit la mesure en valeur du pH, car  $e = A - B \times \text{pH}$ , avec  $A$  et  $B$  deux constantes. L'étalonnage du pH-mètre permet la détermination de  $A$  et  $B$  :

- soit à l'aide deux solutions de pH connus,
- soit avec une solution de pH connu et la température.

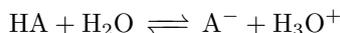
### 1.4.4 Précision des mesures de pH

Il se trouve que, pour des diverses raisons, l'électrode de verre est un dispositif peu précis, et par voie de conséquence, la mesure du pH est peu précise. En pratique, avec un pH-mètre classique, la précision n'excède pas 0,05 unité pH dans le meilleur des cas, soit une incertitude d'environ 10% sur la concentration en ions  $H_3O^+$ . Il est donc raisonnable de donner une valeur de pH avec seulement un chiffre après la virgule. Une valeur telle que :  $\text{pH} = 7,478$  n'a rigoureusement aucun sens et doit être écrite  $\text{pH} = 7,5$ , ou  $\text{pH} = 7,48$  à la limite.

## 1.5 Constante d'acidité

### 1.5.1 Définition

Pour comparer les aptitudes des différents acides à libérer un  $H^+$ , on a choisi de comparer l'avancement de leur réaction avec l'eau. Pour le couple  $HA/A^-$ , on considère donc la réaction de l'acide  $HA$  avec l'eau :



La **constante d'acidité**  $K_a$  du couple  $HA/A^-$  est la constante d'équilibre de cette réaction, qui est caractéristique du couple et ne dépend que de la température :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad (4)$$

On note :  $pK_a = -\log K_a$ , ce qui est équivalent à  $K_a = 10^{-pK_a}$ .

Les constantes d'acidité des couples d'acide et de base faibles dans l'eau sont comprises entre les valeurs des constantes d'acidité des couples de l'eau. À 25 °C, ces valeurs sont :  $pK_a = 0$  et  $pK_a = 14$  pour les couples  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/HO^-$  respectivement. Les  $pK_a$  des couples d'acides et de bases faibles dans l'eau sont compris entre ces deux valeurs<sup>6</sup> :  $0 \leq pK_a \leq 14$ .

Considérons le cas d'un acide  $HA$  qu'on introduit dans l'eau ; il se transforme partiellement en sa base conjuguée  $A^-$ . Plus  $K_a$  est grand, plus le numérateur dans la relation (4) est élevé ; autrement dit, plus  $K_a$  est grand, plus l'acide s'est transformé en sa base conjuguée. La constante d'acidité  $K_a$  mesure la force des acides et des bases :

- plus un acide est fort, plus il libère *a priori* de  $H^+$ ,
- plus une base est forte, plus elle capte *a priori* de  $H^+$ .

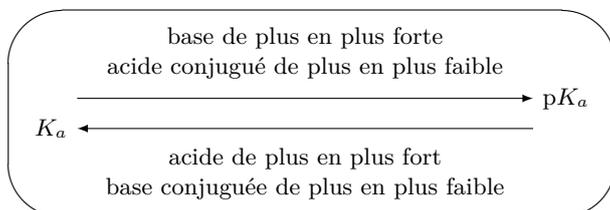


FIGURE 3 – Force des acides et des bases.

### 1.5.2 Formule de Henderson

Lorsqu'un couple acide-base est présent dans l'eau, la réaction de  $HA$  sur l'eau a toujours lieu. En conséquence, et sans préjuger des autres réactions qui peuvent se dérouler, lorsqu'on parvient à l'équilibre, alors le quotient réactionnel de la réaction de  $HA$  avec l'eau est égal à  $K_a$ . Ceci est vrai pour tous les couples acide-base présents dans le milieu réactionnel.

Dans un milieu réactionnel, **pour chaque couple acide-base**  $HA/A^-$  présent, on peut écrire à l'équilibre :

$$\frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} = K_a \quad (5)$$

6. Des  $pK_a$  inférieurs à 0 correspondent à des acides forts dans l'eau, et des  $pK_a$  supérieurs à 14 à des bases fortes dans l'eau. Du fait du nivellement des acides et des bases forts dans l'eau, de telles valeurs de  $pK_a$  n'ont pas de sens dans l'eau, et ne peuvent être utilisées que dans des solvants dans lesquels ces acides et ces bases sont faibles

Selon la grandeur cherchée, il peut être utile d'utiliser cette relation sous sa forme logarithmique. Prenons le logarithme décimal dans les deux membres de la relation précédente :

$$\begin{aligned}\log \frac{[A^-]_{\text{eq}}[H_3O^+]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} &= \log K_a \Rightarrow \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} + \log [H_3O^+]_{\text{eq}} = \log K_a \\ &\Rightarrow \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} - \text{pH} = -\text{p}K_a\end{aligned}$$

On en déduit la **formule de Henderson**, valable pour **chaque couple acide-base présent à l'équilibre** :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}} \quad (6)$$

### 1.5.3 $\text{p}K_a$ des couples de l'eau

L'eau étant un ampholyte, elle est impliquée dans deux couples acido-basique, dont on cherche à déterminer les  $\text{p}K_a$ . En tant que base, l'eau est impliquée dans le couple  $H_3O^+/H_2O$  ; écrivons la réaction de l'acide du couple (l'ion oxonium) avec l'eau :



qui consiste en un échange de proton entre  $H_3O^+$  et  $H_2O$  pour donner la même chose. Il est donc clair que, pour cette réaction, la constante d'équilibre est :

$$K_a = Q_{\text{eq}} = 1 \Rightarrow \text{p}K_a = 0$$

En tant qu'acide, l'eau intervient dans le couple  $H_2O/HO^-$  ; la réaction de l'acide de ce couple sur l'eau est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau :



dont la constante d'équilibre est donc :

$$K_a = Q_{\text{eq}} = \frac{1}{K_e} \Rightarrow \text{p}K_a = \log \frac{1}{K_e} = -\log K_e = \text{p}K_e$$

Les  $\text{p}K_a$  des couples de l'eau sont :

- $H_3O^+/H_2O$ ,  $\text{p}K_a = 0$
- $H_2O/HO^-$ ,  $\text{p}K_a = 14$

## 1.6 Diagramme de prédominance et diagramme de distribution

On considère un couple acide-base  $HA/A^-$  dans une solution où ne se déroulent que des réactions acidobasiques. Une certaine quantité totale de ce couple est mis en solution, soit :  $C_0 = [HA]_{\text{ini}} + [A^-]_{\text{ini}}$ . Cette quantité totale reste constante, quel que soit ce qui se passe. En effet, s'il ne se déroule que des réactions acido-basiques :

- si  $HA$  est consommé, il est converti en une quantité égale de  $A^-$ ,
- si  $A^-$  est consommé, il est converti en une quantité égale de  $HA$ .

autrement dit, quelle que soit l'état final atteint :  $[HA]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}} = C_0$ , mais les proportions des deux formes peuvent changer.

### 1.6.1 Diagramme de prédominance

En fonction du pH, l'une ou l'autre des deux formes d'un couple acide/base HA/A<sup>-</sup> est en quantité supérieure à l'autre ; on dit que forme la plus abondante du couple **prédomine** sur l'autre. Par exemple, la base prédomine sur son acide conjugué à l'équilibre si :

$$\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} > 1$$

On montre que la forme prédominante à l'équilibre dépend du pH du milieu. Dans le cas où la base prédomine sur son acide conjugué à l'équilibre :

$$\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} > 1 \Leftrightarrow \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} > 0$$

Introduisons cette condition dans la relation de Henderson, vérifiée à l'équilibre :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \underbrace{\log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}}_{>0} \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a$$

Inversement, la forme acide prédomine sur la forme basique si  $\text{pH} < \text{p}K_a$ . Lorsque  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , les deux formes, acide et basique, du couple sont en quantité égale. On en déduit le **diagramme de prédominance** du couple acide-base.



FIGURE 4 – Diagramme de prédominance.

Par exemple, pour l'acide éthanoïque et l'ion éthanoate, de  $\text{p}K_a = 4,8$ , le diagramme de prédominance décrit :



FIGURE 5 – Diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque.

Pour un diacide, le raisonnement est valable pour les deux couples acide-base. Par exemple, le dioxyde de carbone dissous est l'acide du couple (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de  $\text{p}K_{a1} = 6,3$  ; sa base conjuguée est un ampholyte, acide du couple HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de  $\text{p}K_{a2} = 10,3$ . Le diagramme de prédominance du système acido-basique de ces trois espèces est !

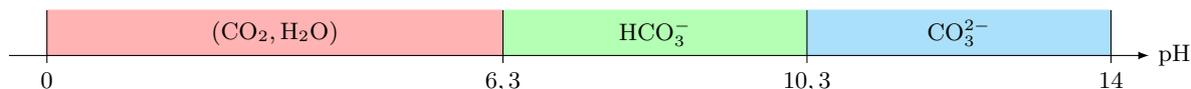


FIGURE 6 – Diagramme de prédominance du système du carbonate.

Le raisonnement peut se généraliser à n'importe quelle proportion. Si par exemple on cherche à quelle condition un acide est en quantité 10 fois moins grande que sa base conjugué, soit  $[A^-] > 10 [HA]_{\text{eq}}$ , on trouve :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \underbrace{\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}}_{>1} \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

et symétriquement une base est en quantité 10 fois moins grande que son acide conjugué si  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ . En généralisant, le rapport est de  $10^2$  en faveur de la base pour  $\text{pH} > \text{p}K_a + 2$  et de  $10^2$  en faveur de l'acide pour  $\text{pH} < \text{p}K_a - 2$ , etc.

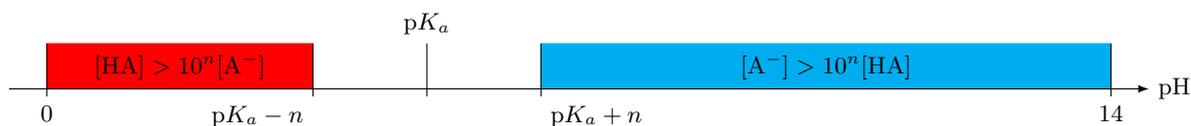


FIGURE 7 – Rapport de concentrations entre acide et base en fonction du pH.

Il est classique de considérer qu'une espèce est négligeable devant l'autre dès lors qu'elle est en quantité au moins 10 fois plus faible, ce qui correspond à  $n = 1$  dans le diagramme précédent.



FIGURE 8 – Domaines où une espèce est négligeable devant l'autre.

Si un terme est négligeable devant un autre, on peut l'omettre dans une somme. Ainsi, on pourra écrire que si  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ , alors  $[\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{HA}]$ , et inversement si  $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ .

### 1.6.2 Diagramme de distribution

Pour une quantité totale  $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$  du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$ , on peut déterminer la proportion des deux espèces du couple en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et du  $K_a$  du couple. La proportion de HA s'écrit :

$$\frac{[\text{HA}]}{C_0} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

Le quotient au dénominateur s'exprime grâce au  $K_a$  :

$$\frac{[\text{HA}]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

La proportion de base s'en déduit, sachant que  $[\text{A}^-]/C_0 = 1 - [\text{HA}]/C_0$  :

$$\frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} + 1}$$

On peut alors tracer le **diagramme de distribution** donnant les proportions en fonction du pH pour une valeur donnée de  $\text{p}K_a$  :

$$\frac{[\text{HA}]}{C_0} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}^-]}{C_0} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

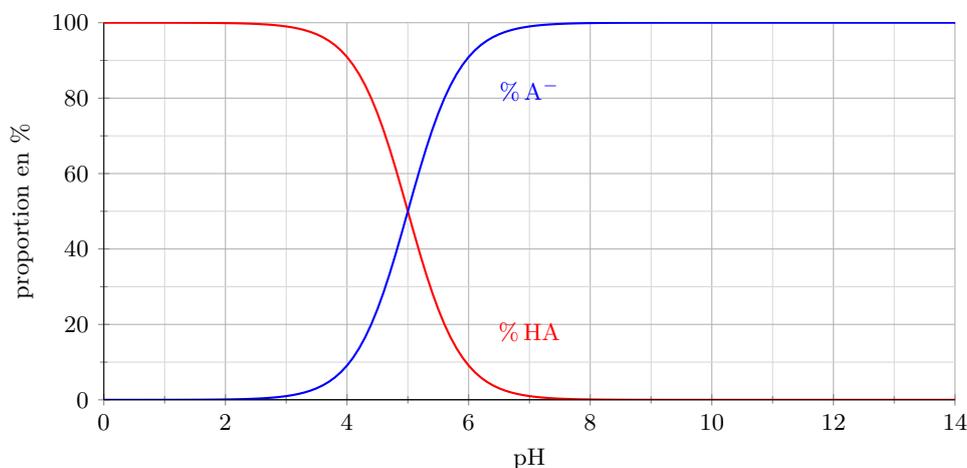


FIGURE 9 – Diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base.

Le diagramme de distribution peut-être tracé en utilisant un programme Python, en utilisant la bibliothèque numpy pour la gestion des tableau, et la bibliothèque pyplot du module matplotlib pour le tracé des courbes. Le programme suivant comporte les éléments suivants :

- l'appel des bibliothèques ;
- la donnée du  $\text{p}K_a$  ;
- la fonction  $\text{HA}(x)$  qui renvoie la proportion de HA pour une valeur  $x$  du pH (utilisant la formule établie plus haut) ;
- la création d'un tableau numpy nommé comportant 100 valeurs de pH régulièrement espacées entre 0 et 14 en utilisant la fonction linspace du module numpy : `linspace(0, 14, 100)` ;
- la création d'un tableau numpy contenant la proportion de HA pour chaque valeur de pH contenu dans le tableau précédent, et d'un deuxième tableau contenant la proportion de  $\text{A}^-$  ;
- le tracé des courbes de distribution en représentant les valeurs des proportions de chaque espèce en fonction des valeurs du pH.

Le script peut être simplifié (à droite).

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

pKa=4.8

def HA(x):
    return 1/(1+10**(x-pKa))

pH = np.linspace(0,14,100)
propHA = HA(pH)
propA = 1 - propHA

plt.plot(pH,propHA,'r-',label='acide')
plt.plot(pH,propA,'b-',label='base')
plt.grid(True)
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('proportions')
plt.legend()
plt.show()
```

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

pKa=9.2

def HA(x):
    return 1/(1+10**(x-pKa))

pH = np.linspace(0,14,100)

plt.plot(pH,HA(pH),'r-',label='acide')
plt.plot(pH,1-HA(pH),'b-',label='base')
plt.grid(True)
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('proportions')
plt.legend()
plt.show()
```

Tout ce qui précède peut être généralisé à un diacide  $H_2A$ . On note  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$  les  $pK_a$  des couples respectifs  $H_2A/HA^-$  et  $HA^-/A^{2-}$ . Pour plus de clarté, on note  $[H_3O^+] = h$ .

La concentration totale des différentes formes du diacide  $H_2A$  s'écrit :

$$C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Pour avoir la proportion du diacide  $H_2A$ , il faut exprimer les autres concentrations en fonction de  $[H_2A]$  à l'aide des  $K_a$ . D'une part en utilisant  $K_{a1}$  :

$$K_{a1} = \frac{[HA^-] \times [H_3O^+]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = [H_2A] \times \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = [H_2A] \times \frac{K_{a1}}{h}$$

et d'autre part, en utilisant  $K_{a2}$  puis  $K_{a1}$  :

$$\begin{aligned} K_{a2} &= \frac{[A^{2-}] \times [H_3O^+]}{[HA^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = [HA^-] \times \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \\ &\Rightarrow [A^{2-}] = [H_2A] \times \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} \times \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = [H_2A] \times \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} \end{aligned}$$

On en déduit :

$$C_0 = [H_2A] + [H_2A] \times \frac{K_{a1}}{h} + [H_2A] \times \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} \Rightarrow \frac{[H_2A]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}$$

Pour avoir la proportion de l'espèce intermédiaire  $HA^-$ , il faut exprimer les deux autres concentrations en fonction de  $[HA^-]$  à l'aide des deux  $K_a$  :

$$[H_2A] = \frac{[HA^-] \times [H_3O^+]}{K_{a1}} \quad \text{et} \quad [A^{2-}] = \frac{[HA^-] \times K_{a2}}{[H_3O^+]}$$

En reportant dans l'expression de la concentration totale, on obtient :

$$C_0 = \frac{[HA^-] \times h}{K_{a1}} + [HA^-] + \frac{[HA^-] \times K_{a2}}{h} \Rightarrow \frac{[HA^-]}{C_0} = \frac{1}{\frac{h}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{h}}$$

Enfin, on procède de même pour la proportion de  $A^{2-}$  :

$$[HA^-] = \frac{[A^{2-}] \times [H_3O^+]}{K_{a2}} \quad \text{et} \quad [H_2A] = \frac{[HA^-] \times [H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{[A^{2-}] \times [H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

En reportant dans l'expression de la concentration totale, on obtient :

$$C_0 = \frac{[A^{2-}] \times h^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[A^{2-}] \times h}{K_{a2}} + [A^{2-}] \Rightarrow \frac{[A^{2-}]}{C_0} = \frac{1}{\frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}} + 1}$$

En se rappelant que  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  et que  $K_a = 10^{-pK_a}$ , les proportions de  $H_2A$  et de  $A^{2-}$  sont calculables par les fonctions :

```
def H2A(x) :  
    return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2))  
def A(x) :  
    return 1/(10**(pKa1+pKa2-2*x)+10**(pKa2-x)+1)
```

La proportion de  $\text{HA}^-$  s'en déduit par complément à 1 (soit 100%). Le tracé des courbes respectivement en rouge (r), noir (k) et bleu (b) se fait par les instructions :

```
plot(pH , H2A(pH) , r- , label='H2A')
plot(pH , A(pH) , b- , label='A')
plot(pH , 1-H2A(pH)-A(pH) , k- , label='HA')
```

Le script complet est alors le suivant.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
pKa1 = 2
pKa2 = 4
def H2A(x) :
    return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2))
def A(x) :
    return 1/(10**(pKa1+pKa2-2*x)+10**(pKa2-x)+1)
pH = np.linspace(0,14,100)
plt.plot(pH , H2A(pH) , 'r--' , label='H2A')
plt.plot(pH , A(pH) , 'b--' , label='A')
plt.plot(pH , 1-H2A(pH)-A(pH) , 'k--' , label='HA')
plt.grid(True)
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('proportions ')
plt.legend()
plt.show()
```

## 1.7 Cas des acides aminés

### 1.7.1 Les différentes formes acido-basiques d'un acide aminé

On rappelle qu'un acide  $\alpha$ -aminé possède une fonction acide carboxylique et une fonction amine liées au même atome de carbone. La fonction acide carboxylique et la fonction amine ont toutes les deux des propriétés acido-basiques. Le  $pK_a$  d'une fonction acide carboxylique est classiquement autour de 5 (en fait entre de 1,8 et 2,6 dans les acides aminés) ; en conséquence, en milieu neutre, le groupe acide est sous forme de sa base conjuguée (groupe carboxylate  $-\text{CO}_2^-$ ). D'autre part, le  $pK_a$  d'une fonction amine est de l'ordre de 9 (entre 8,8 et 10,6 selon l'acide aminé) ; en milieu neutre, le groupe amine est donc sous forme de son acide conjugué (groupe ammonium  $-\text{NH}_3^+$ ). Le diagramme de prédominance d'un acide aminé a donc l'allure présentée sur la figure 10.

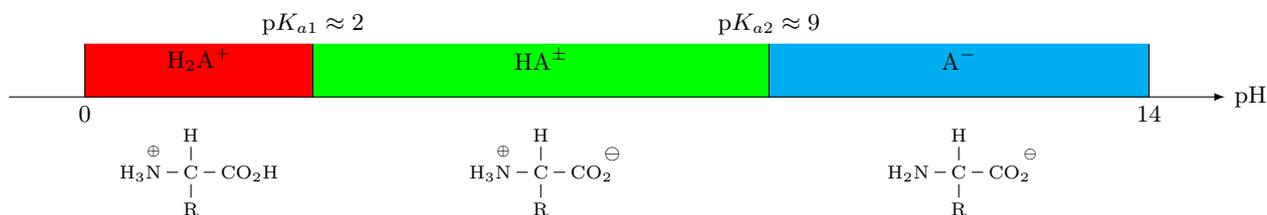
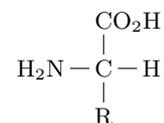
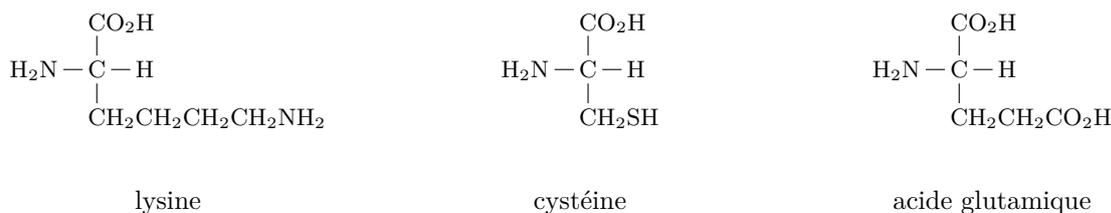


FIGURE 10 – Diagramme de prédominance d'un acide aminé à chaîne latérale sans propriétés acidobasiques.

En conséquence, à pH biologique, un acide aminé est sous forme **amphionique** ou **zwitterionique**, c'est-à-dire une forme qui comporte une charge  $\oplus$  et une charge  $\ominus$ .

Le diagramme de prédominance se complique lorsque la chaîne latérale R porte aussi une fonction ayant des propriétés acido-basiques, ce qui advient pour 7 acides aminés essentiels, dont on donne trois exemples ci-dessous.



Dans le cas de la lysine, la chaîne latérale  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  contient une fonction amine, pour laquelle  $\text{p}K_{a3} = 10,7$ . Les deux autres  $\text{p}K_a$  sont :  $\text{p}K_{a1} = 2,2$  et  $\text{p}K_{a2} = 9,2$ . Le diagramme de prédominance contient un domaine de plus par rapport au cas d'un acide aminé à chaîne latérale sans propriété acidobasique.

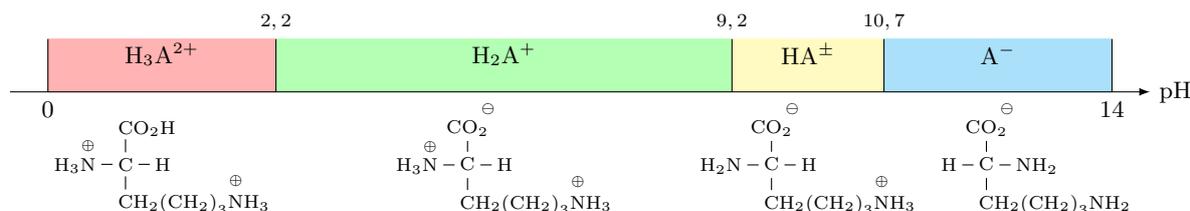


FIGURE 11 – Diagramme de prédominance d'un acide aminé à chaîne latérale avec propriétés acidobasique.

### 1.7.2 Point isoélectrique d'un acide aminé

On considère une solution contenant un acide aminé. On appelle **point isoélectrique** le pH pour lequel la **charge totale portée par l'acide aminé est nulle**. Par charge totale, on entend la charge totale de toutes les molécules d'acide aminé, quelle que soit leur forme acido-basique, soit les 3 formes  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^\pm$  et  $\text{A}^-$ , dans le cas où le groupe R n'a pas de propriétés acido-basique. En appelant  $Q_{AA}$  la charge totale de l'acide aminé dans la solution, et  $q_j$  la charge portée par l'ensemble des molécules de l'espèce  $j$ , on peut donc écrire au point isoélectrique :

$$Q_{AA} = q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{HA}^\pm} + q_{\text{A}^-} = 0 \Rightarrow q_{\text{H}_2\text{A}^+} + q_{\text{A}^-} = 0$$

puisque l'amphion a une charge globale nulle. Dans le cas où le groupe latéral R n'a pas de propriétés acido-basiques, les seules charges portées par l'acide aminé sont celles du groupe amine (sous forme ammonium) et celle du groupe acide carboxylique (sous forme carboxylate). L'équation précédente revient donc à :

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$$

Remplaçons chacun des deux termes à l'aide des constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ , puis passons au logarithme :

$$\frac{[\text{HA}^\pm][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}[\text{HA}^\pm]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1}K_{a2} \Rightarrow 2\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}$$

En d'autre terme, c'est au milieu du domaine de prédominance de l'amphion que se trouve le point isoélectrique, pour un acide aminé dont la chaîne latérale n'a pas de propriétés acido-basique. C'est également à ce pH que la concentration de l'amphion est maximale ; en effet, ce point se trouve simultanément le plus loin à la fois du domaine de la forme acide et du domaine de la forme basique. En définitive, le point isoélectrique d'un acide aminé à chaîne latérale sans propriété acido-basique est :

$$\text{pI} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

Ce calcul peut se faire avec Python. Pour un acide aminé à chaîne latérale sans propriété acido-basique, le diagramme de distribution est celui d'un diacide, qu'on a déjà codé. Il faut y ajouter une fonction  $\text{charge}(x)$  qui

donne la charge totale, par soustraction de la quantité de la forme cationique  $\text{H}_2\text{A}^+$  (la forme la plus acide) et de la quantité de la forme anionique  $\text{A}^-$  (la forme la plus basique). La fonction optimize de la bibliothèque scipy permet de trouver le zéro d'une fonction. La syntaxe est `optim.bisect(fonction,abscisse initiale,abscisse finale)`.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.optimize as optim

pKa1 = 2.4
pKa2 = 9.6

def H2A(x):
    return 1/(1+10**(x-pKa1)+10**(2*x-pKa1-pKa2))
def A(x) :
    return 1/(10**(pKa1+pKa2-2*x)+10**(pKa1-x)+1)
def HA(x) :
    return 1-H2A(x)-A(x)

def charge(x) :
    return H2A(x)-A(x)

pH = np.linspace(0,14,100)

plt.figure(1)
plt.plot(pH, calculAH2(pH), 'r-', label='H2A')
plt.plot(pH, calculAH(pH), 'g-', label='HA')
plt.plot(pH, calculA(pH), 'b-', label='A')
plt.grid(True)
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('proportions ')
plt.legend()

plt.figure(2)
plt.plot(pH, charge(pH), 'k-')
plt.grid(True)
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('charge moyenne AA')

plt.show()

pI=optim.bisect(charge,0,14)
print(" Valeur du point isoelectrique : ",round(pI,2))
```

## 2 Étude des réactions acido-basiques en solution

### 2.1 Réaction des acides et des bases avec l'eau

#### 2.1.1 Acides forts et acides faibles

Lors de la mise en solution d'un acide dans l'eau, il se déroule une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle de base, et dont la constante d'équilibre est  $K^\circ = K_a$  (par définition) :



Considérons d'abord le cas du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  ( $\text{p}K_a = -6,3$ ), mis en solution dans l'eau avec une concentration introduite  $C_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminons l'état d'équilibre :

	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
introduit	$C_0$			
à l'équilibre	$C_0 - y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$	$y_{\text{eq}}$

À l'équilibre, on a :

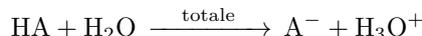
$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 + K_a y_{\text{eq}} - C_0 K_a = 0$$

La résolution conduit à :  $y_{\text{eq}} = 0,99999 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement très proche de 1 et  $\text{pH} = -\log y_{\text{eq}} = 1,0$ . On peut considérer que le chlorure d'hydrogène réagit avec l'eau de façon totale, et est converti en ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  intégralement<sup>7</sup>. Il est facile de constater que ce comportement est général pour les acides dont le  $\text{p}K_a$  est négatif, ce qui constitue le **modèle de l'acide fort**.

Dans ce modèle, l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau est  $\text{H}_3\text{O}^+$ , pour lequel  $\text{p}K_a = 0$ . Les acides plus forts que  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont intégralement convertis en autant de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ; on dit qu'ils sont nivelés par  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'eau. Il est impératif de connaître certaines acides forts usuels :

- **acide sulfurique**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (quasiment un diacide fort, qui libère  $2\text{H}^+$ )
- **acide nitrique**  $\text{HNO}_3$
- chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$ , bromure d'hydrogène  $\text{HBr}$  et iodure d'hydrogène  $\text{HI}$ , dont les solutions aqueuses respectives s'appellent **acide chlorhydrique**, acide bromhydrique et acide iodhydrique.

On appelle **acide fort** un acide pour lequel  $\text{p}K_a < 0$ . Sa réaction avec l'eau est totale ou quasiment totale. On peut considérer qu'un acide fort est intégralement converti en autant d'ions oxonium :



Effectuons la même étude pour l'acide éthanoïque ( $\text{p}K_a = 4,8$ ), mis en solution dans l'eau pour une concentration introduite  $C_1 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis  $C_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminons l'état d'équilibre et le pH :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
introduit	$C_0$			
à l'équilibre	$C_0 - y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$	$y_{\text{eq}}$

À l'équilibre, on a :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 + K_a y_{\text{eq}} - C_0 K_a = 0$$

La résolution conduit à :  $y_{\text{eq}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour  $C_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement de 1,3% et  $\text{pH} = -\log y_{\text{eq}} = 2,9$ . Pour  $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on trouve  $y_{\text{eq}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement de 11% et  $\text{pH} = -\log y_{\text{eq}} = 3,9$ . On constate que l'acide éthanoïque réagit avec l'eau de façon limitée<sup>8</sup>. Ce comportement est général pour les acides dont le  $\text{p}K_a$  est positif, ce qui constitue le modèle de l'acide faible. Certains acides faibles usuels sont à connaître :

- **acide phosphorique**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (acide presque fort)
- **acide éthanoïque**  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et tous les **acides carboxyliques**
- **dioxyde de carbone** aqueux ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ )

7. C'est donc un électrolyte fort.

8. C'est donc un électrolyte faible.

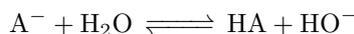
- ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$

On appelle **acide faible** un acide pour lequel  $\text{p}K_a > 0$ . Sa réaction avec l'eau est la plupart du temps limitée.



### 2.1.2 Bases fortes et bases faibles

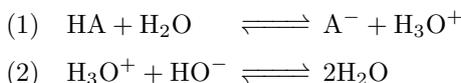
Lors de la mise en solution d'une base dans l'eau, il se déroule une réaction dans laquelle l'eau joue le rôle d'acide, d'équation bilan :



La constante d'équilibre s'exprime en fonction de  $K_a$  et  $K_e$ . En exprimant la constante d'équilibre comme le quotient réactionnel à l'équilibre, puis en multipliant au numérateur et au dénominateur par  $[\text{oxonium}]_{\text{eq}}$ , on obtient :

$$K^\circ = \frac{[\text{HA}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{K_a}$$

De façon équivalente, on peut remarquer que la réaction est la combinaison (2) – (1) des deux réactions :



De l'éthanolate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) est mis en solution dans l'eau avec une concentration introduite  $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'éthanolate de sodium est un électrolyte fort, et pour l'éthanol :  $\text{p}K_a = 16$ . Déterminons l'état d'équilibre :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+	$\text{HO}^-$
introduit	$C_0$						
à l'équilibre	$C_0 - y_{\text{eq}}$				$y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$

À l'équilibre, on a :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 + \frac{K_e}{K_a} y_{\text{eq}} - \frac{K_e C_0}{K_a} = 0$$

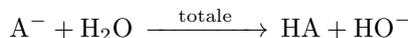
La résolution conduit à :  $y_{\text{eq}} = 0,9999 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement de 100%. Pour obtenir le pH, il faut calculer la concentration en ions oxonium ; en utilisant le produit ionique de l'eau, on obtient :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = K_e / [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit  $\text{pH} = 12$ .

On peut considérer que l'ion éthanolate est une base qui réagit avec l'eau de façon totale. Ce comportement est général pour les bases pour lesquelles  $\text{p}K_a > 14$ , ce qui constitue le modèle de la base forte. Dans ce modèle, la base la plus forte pouvant exister dans l'eau est  $\text{HO}^-$  pour lequel  $\text{p}K_a = 14$ . Les bases plus fortes que  $\text{HO}^-$  sont intégralement convertis en autant de  $\text{HO}^-$  ; on dit qu'elles sont nivelées par  $\text{HO}^-$  dans l'eau. Certains bases fortes usuelles sont à connaître :

- ion éthanolate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  (et tous les alcoolates),
- ion hydruure  $\text{H}^-$ ,

- et en tant qu'électrolytes forts la soude (hydroxyde de sodium NaOH) et la potasse (hydroxyde de potassium KOH).

On appelle **base forte** une base pour laquelle  $pK_a > 14$ . Sa réaction avec l'eau est totale ou quasiment totale. On peut considérer qu'une base forte est intégralement converti en autant d'ions hydroxyde :



Considérons maintenant de l'ammoniac  $NH_3$ , base de  $pK_a = 9,2$ , mise en solution dans l'eau. On cherche l'état d'équilibre et le pH atteint pour une concentration introduite  $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis  $C_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

	$NH_3$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+$	+	$HO^-$
introduit	$C_0$						
à l'équilibre	$C_0 - y_{\text{eq}}$				$y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$

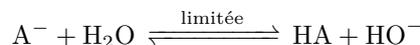
À l'équilibre, on a :

$$K^\circ = Q_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Rightarrow y_{\text{eq}}^2 + \frac{K_e}{K_a} y_{\text{eq}} - \frac{K_e C_0}{K_a} = 0$$

La résolution conduit à :  $y_{\text{eq}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour  $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement de 3,9%. Grâce au produit ionique de l'eau, on a  $[H_3O^+]_{\text{eq}} = K_e/[HO^-]_{\text{eq}} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 10,6$ . Pour  $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on trouve  $y_{\text{eq}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit un taux d'avancement de 11%; on en déduit  $[H_3O^+]_{\text{eq}} = K_e/[HO^-]_{\text{eq}} = 9,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = -\log y_{\text{eq}} = 10,0$ . On constate que l'ammoniac réagit avec l'eau de façon limitée<sup>9</sup>. Ce comportement est général pour les bases dont  $pK_a < 14$ , ce qui constitue le modèle de la base faible. Certaines bases faibles usuels sont à connaître :

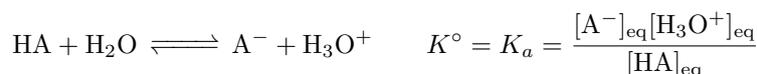
- l'ammoniac  $NH_3$ ,
- l'ion phosphate  $PO_4^{3-}$ ,
- l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$ ,
- l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$ .

On appelle **base faible** un acide pour lequel  $pK_a < 14$ . Sa réaction avec l'eau est la plupart du temps limitée.



### 2.1.3 Échelle des $pK_a$

Reprenons la définition du  $K_a$  d'un couple : c'est la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau :



Plus  $K_a$  est grand, plus le numérateur dans l'expression de  $K_a$  est élevé ; autrement dit, plus  $K_a$  est grand, plus l'acide s'est transformé en sa base conjuguée, donc plus il se rapproche du comportement d'un acide fort. La constante d'acidité  $K_a$  mesure le pouvoir qu'a l'acide de libérer des protons, ou de la base conjuguée d'en

9. C'est donc un électrolyte faible.

capter. En effet, on peut remarquer que si  $K_a$  est grand, alors la constante de la réaction entre  $A^-$  et  $H_3O^+$  est faible, autrement dit que la base  $A^-$  réagit peu avec l'acide  $H_3O^+$ . On peut aussi se convaincre que plus  $K_a$  est petit, plus la base se rapproche du comportement d'une base forte en faisant un raisonnement analogue au précédent avec la réaction de la base sur l'eau :



En définitive, l'échelle des  $K_a$  (donc des  $pK_a$ ) permet de classer les forces des acides les uns par rapport aux autres, ou des bases les unes par rapport aux autres.

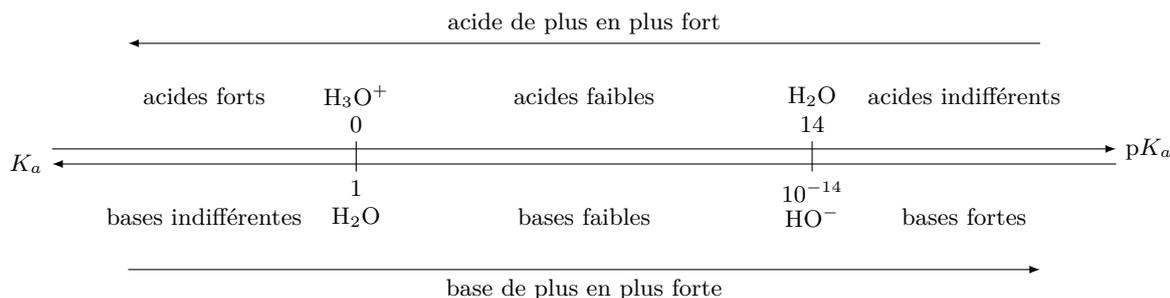


FIGURE 12 – Échelle des forces relatives des acides et des bases.

Un acide fort dans l'eau est un acide plus fort que  $H_3O^+$ . Sa base conjuguée est indifférente : elle est une base en tant que base conjuguée d'un acide, mais elle ne réagit pas ou quasiment pas en tant que base de Brønsted. Symétriquement, une base forte dans l'eau est une base plus forte que  $HO^-$ . Son acide conjugué est indifférent : c'est l'acide conjugué d'une base, mais il ne réagit pas ou quasiment pas en tant qu'acide de Brønsted.

Remarquons pour terminer que l'avancement d'une réaction entre un acide et l'eau ou entre une base et l'eau dépend :

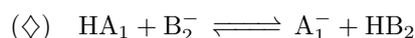
- de la constante d'équilibre donc de  $K_a$  ou  $pK_a$  (voir échelle des  $pK_a$ ),
- de la concentration initiale (voir les exemples de l'acide faible dans l'eau et de la base faible dans l'eau).

En conséquence, la seule considération de la constante d'équilibre ne suffit pas à prédire le caractère plus ou moins avancé de la réaction. L'exemple de la mise en solution de l'acide éthanoïque dans l'eau montre que plus l'acide est dilué, plus le taux d'avancement est grand ; un acide faible assez dilué peut réagir avec l'eau de façon quasiment totale ! Ce phénomène est connu sous le nom de loi de dilution d'Ostwald.

## 2.2 Réaction impliquant deux couples quelconques

### 2.2.1 Constante d'équilibre de la réaction

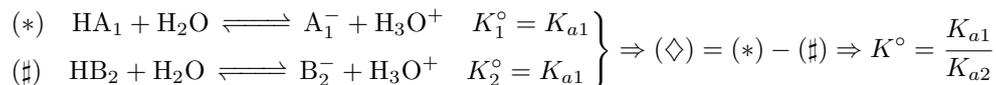
On va généraliser les réactions entre un acide et l'eau ou entre une base et l'eau, au cas de la réaction entre un acide quelconque  $HA_1$  (couple  $HA_1/A_1^-$ ) et une base quelconque  $B_2^-$  (couple  $HB_2/B_2^-$ ). La réaction entre eux s'écrit :



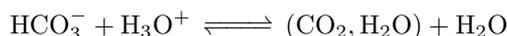
Sa constante d'équilibre s'exprime toujours en fonction de  $K_a$  des couples mis en jeu. Son expression s'obtient à partir du quotient réactionnel à l'équilibre ; si on multiplie le numérateur et le dénominateur par  $[H_3O^+]_{eq}$ , on fait apparaître les  $K_a$  des deux couples.

$$K^\circ = \frac{[A_1^-]_{eq}[HB_2]_{eq}}{[HA_1]_{eq}[B_2^-]_{eq}} = \frac{[A_1^-]_{eq}[HB_2]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA_1]_{eq}[B_2^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}} = \frac{[A_1^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA_1]_{eq}} \times \frac{[HB_2]_{eq}}{[B_2^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

On peut parvenir au même résultat en remarquant que l'équation de la réaction est la combinaison des réactions entre chacun des deux acides et l'eau, dont les constantes d'équilibre sont précisément  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  :



On donne  $\text{p}K_{a1} = 6,3$  pour le couple  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ , et  $\text{p}K_{a2} = 10,3$  pour le couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . Considérons la réaction entre l'ion  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion oxonium ; ce dernier étant un acide, l'ion hydrogénécarbonate joue le rôle de base :



La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_{a1}}$$

ce qui est bien un cas particulier de la formule générale, puisque 1 est le  $K_a$  du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ . Considérons maintenant la réaction entre l'ion  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion hydroxyde, dans laquelle  $\text{HO}^-$  joue le rôle de base et donc  $\text{HCO}_3^-$  le rôle d'acide :



Écrivons l'expression de la constante d'équilibre de la réaction, et multiplions au numérateur et au dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  :

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} \times \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a2}}{K_e}$$

ce qui est encore bien un cas particulier de la formule générale car  $K_e$  est la constante d'équilibre du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ . Considérons enfin la réaction de l'ion  $\text{HCO}_3^-$  sur lui-même ; comme il est un ampholyte, il peut réagir en tant que base sur lui-même en tant qu'acide, selon la réaction !



Écrivons encore l'expression de la constante d'équilibre de la réaction, et multiplions au numérateur et au dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  :

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}^2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

### 2.2.2 Espèces incompatibles et espèces compatibles

Un acide  $\text{HA}_1$  et une base  $\text{B}_2^-$  qui ont des **domaines de prédominance disjoints**, c'est-à-dire sans valeur de pH commune, sont dites **incompatibles**. La réaction entre eux a une constante d'équilibre  $K^\circ > 1$ . En effet, on a montré que :

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}$$

qui est bien supérieure à 1 puisque  $\text{p}K_{a2}(\text{p}K_{a1} > 0 \text{ dans ce cas.})$

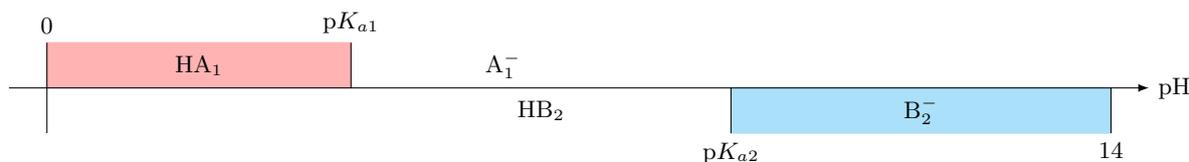


FIGURE 13 – Espèces incompatibles.

*A contrario*, un acide  $\text{HA}_1$  et une base  $\text{B}_2^-$  qui ont des **domaines de prédominance partiellement commun**, c'est-à-dire couvrant un intervalle de pH commun, sont dites **compatibles**. La réaction entre eux a une constante d'équilibre  $K^\circ < 1$ , puisque  $\text{p}K_{a2}(\text{p}K_{a1} < 0$  dans ce cas.

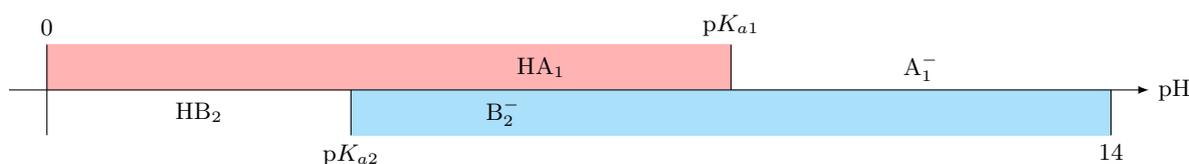


FIGURE 14 – Espèces compatibles.

La lecture du diagramme de prédominance permet de déterminer instantanément si l'acide et la base présents sont compatibles ou incompatibles d'une part, et de déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre d'autre part. Celle-ci est de la forme :

$$K^\circ = 10^{\pm|\Delta\text{p}K_a|}$$

en prenant  $-|\Delta\text{p}K_a| < 0$  si les espèces sont compatibles, et  $+|\Delta\text{p}K_a| > 0$  si les espèces sont incompatibles.

### 2.2.3 Transformation acido-basique en solution aqueuse

Dans une solution aqueuse contenant  $N$  couples acide-base, il se déroule une transformation impliquant toutes les espèces acidobasiques en solution :

- l'eau réagit sur elle-même (autoprotolyse),
- chaque acide réagit avec l'eau,
- chaque base réagit avec l'eau,
- chaque acide réagit avec chaque base.

jusqu'à ce que le système parvienne à un état d'équilibre, c'est-à-dire un état dans lequel les concentrations n'évoluent plus. Pour connaître la composition de la solution à l'équilibre, il faut déterminer  $2N + 2$  inconnues :

- les concentrations des  $N$  formes acides,
- les concentrations des  $N$  formes basiques,
- les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ .

On peut montrer mathématiquement qu'il est possible de déterminer ces  $2N + 2$  inconnues sans ambiguïté si on dispose de  $2N + 2$  équations indépendantes<sup>10</sup>. À l'équilibre, toutes les constantes d'acidité de tous les couples présents sont simultanément égales à leurs quotients réactionnels respectifs, ce qui constitue  $N$  relations :

$$\forall j \in [1, N], \frac{[\text{A}_j^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_j]_{\text{eq}}} = K_{aj}$$

Par ailleurs, pour tous les couples présents, on peut écrire la conservation de la matière, qui reflète le fait qu'à l'occasion de réactions acido-basiques, un acide ne se transforme qu'en sa base conjuguée et réciproquement.

10. Cette affirmation s'applique au problème particulier d'un mélange d'espèces en solution, qui est modélisé par un type particulier d'équations. On ne prétend pas en faire un cas général qui serait vérifié pour n'importe quel système de  $N$  équations à  $N$  inconnues.

La quantité de matière d'un couple à l'équilibre est donc égale à la quantité de matière de ce couple introduite initialement. Ceci conduit à  $N$  relations supplémentaires :

$$\forall j \in [1, N], [A_j^-]_{\text{eq}} + [\text{HA}_j]_{\text{eq}} = [A_j^-]_{\text{int}} + [\text{HA}_j]_{\text{int}}$$

Deux autres relations sont vérifiées à l'équilibre : le produit ionique de l'eau, et l'électroneutralité.

On dispose donc en tout de  $2N + 2$  relations indépendantes, ce qui permet de déterminer de façon univoque les  $2N + 2$  inconnues, donc la composition de la solution à l'équilibre, et en particulier le pH. La résolution est possible numériquement, c'est-à-dire à l'aide d'un programme informatique adapté ; des logiciels sont disponibles à cette fin <sup>11</sup>.

### 2.2.4 Modélisation de la transformation

Dans les cas simples <sup>12</sup>, on peut déterminer l'état final avec une bonne approximation par la méthode de la réaction prépondérante :

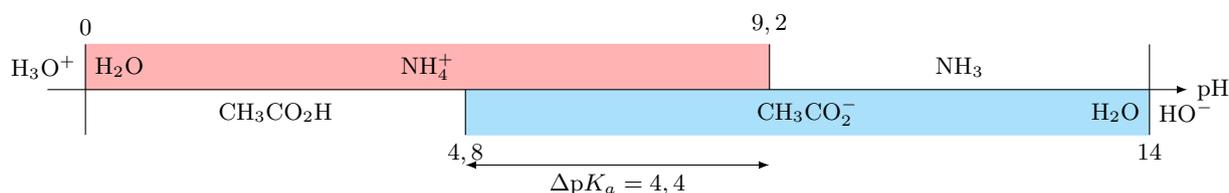
- on identifie l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente ;
- l'état final correspond à l'état d'équilibre de cette réaction (selon les méthodes vues dans le chapitre sur les équilibres) ;
- les concentrations de toutes les espèces non impliquées dans l'équilibre étudié peuvent être calculées, en considérant la valeur du pH par rapport aux domaines de prédominance, et à l'aide du produit ionique de l'eau  $K_e$  et des constantes d'acidité  $K_a$  de tous les couples présents (ou par la formule de Henderson).

Exemple 1 : déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement des ions  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{p}K_{a1} = 9,2$ ) à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et des ions  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ( $\text{p}K_{a2} = 4,8$ ) à la concentration introduite  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Traçons un diagramme de prédominance, et plaçons tous les couples acidobasiques présents, sans oublier l'eau. On a introduit deux acides :  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dont le plus fort est celui de  $\text{p}K_a$  le plus faible, soit  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{p}K_{a1} = 9,2$  contre 14 pour l'eau). On a introduit deux bases :  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dont la plus forte est celle de  $\text{p}K_a$  le plus élevé, soit  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ( $\text{p}K_{a2} = 4,8$  contre 0 pour l'eau). La réaction prépondérante est donc celle entre l'ion ammonium et l'ion éthanoate :



Le diagramme de prédominance montre que ces deux espèces sont compatibles. La réaction entre elles a donc une constante d'équilibre inférieure à 1 ; par lecture graphique ou par un calcul analogue à ceux faits précédemment, elle vaut :  $K^\circ = 10^{-4,4}$ .



Écrivons un tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{NH}_3$
introduit	$3 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$3 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}$		$1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$

11. Citons le logiciel gratuit *Dozzaqueux* écrit par Jean-Marie BIAN SAN téléchargeable sans difficulté à l'adresse suivante : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>.

12. Le programme de BCPST impose que tous les calculs d'acidobasicité exigibles au concours entrent dans ce cadre.

À l'équilibre, le quotient réactionnel vaut la constante d'équilibre, soit :

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow \frac{y_{\text{eq}}^2}{(3 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}) \times (1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}})} = 10^{-4,4}$$

On peut résoudre explicitement cette équation, qui est un polynôme du second degré. On peut aussi faire l'approximation que la réaction est très peu avancée puisque  $K^\circ \ll 1 \cdot 10^{-3}$ . Alors la quantité des réactifs est quasiment la même à l'équilibre qu'à l'état initial, soit :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La condition d'équilibre devient alors :

$$\frac{y_{\text{eq}}^2}{3 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-2}} = 10^{-4,4} \Rightarrow y_{\text{eq}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-2} \times 10^{-4,4}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie que  $y_{\text{eq}}$  est bien négligeable devant les concentrations initiales, ce qui valide l'hypothèse, et on a donc :  $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH de la solution s'obtient par application de la relation de Henderson appliquée à l'un ou l'autre couple présent :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 4,8 + \log \frac{3 \cdot 10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-4}} = 7,2$$

ou bien :

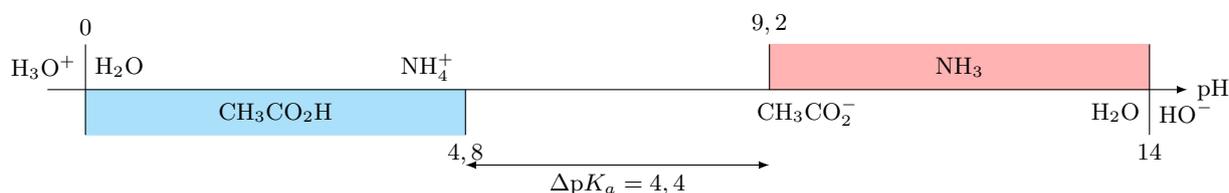
$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = 9,2 + \log \frac{1,1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-2}} = 7,2$$

**Exemple 2 :** déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement  $\text{NH}_3$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On a introduit deux acides :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dont le plus fort est  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (de  $\text{p}K_a$  le plus faible. On a introduit deux bases :  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , dont  $\text{NH}_3$  est la plus forte ( $\text{p}K_a$  le plus élevé). La réaction prépondérante est donc celle entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque :



Le diagramme de prédominance montre que ces deux espèces sont incompatibles. La réaction entre elles a donc une constante d'équilibre  $K^\circ > 1$  ; par lecture graphique ou par un calcul analogue à ceux faits précédemment, elle vaut :  $K^\circ = 10^{4,4}$ .



Écrivons un tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{NH}_4^+$
introduit	$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}$		$1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$		$y_{\text{eq}}$

À l'équilibre, le quotient réactionnel vaut la constante d'équilibre, soit :

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow \frac{y_{\text{eq}}^2}{(1 \cdot 10^{-2} - y_{\text{eq}})^2} = 10^{4,4}$$

Cette équation peut se résoudre facilement, en prenant la racine carrée puis en isolant  $y_{\text{eq}}$ . On peut aller plus vite en faisant l'hypothèse que la réaction est quasiment totale puisque  $K^\circ \gg 10^3$ . On a alors :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . D'autre part, comme la réaction est quasiment totale, il reste des quantités très faibles des deux réactifs, notée conventionnellement  $\varepsilon$  :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \varepsilon$ . Il suffit d'utiliser le quotient réactionnel pour trouver  $\varepsilon$  :

$$\frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{\varepsilon^2} = 10^{4,4} \Rightarrow \varepsilon = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10^{4,4}}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie que  $\varepsilon$  est bien négligeable devant les concentrations initiales, ce qui valide l'hypothèse d'une réaction quasiment totale, et on a donc :  $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH de la solution s'obtient par application de la relation de Henderson appliquée à l'un ou l'autre couple présent :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 4,8 + \log \frac{1 \cdot 10^{-2}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 7,0$$

**Exemple 3** : déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement  $\text{NH}_3$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à la concentration introduite  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Il s'agit de la même réaction que précédemment. Comme  $K^\circ \gg 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction totale allant jusqu'à quasi-épuisement du réactif limitant, qui est  $\text{NH}_3$ . La quantité de réactif en défaut à l'équilibre est  $\varepsilon$ , très faible devant la quantité initiale. Le tableau d'avancement s'écrit donc :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{NH}_4^+$
introduit	$4 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$3 \cdot 10^{-2}$		$\varepsilon$		$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$

Toutes les concentrations à l'équilibre sont connues, sauf celle du réactif limitant, qui peut s'obtenir à l'aide de la condition d'équilibre :

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{3 \cdot 10^{-2} \times \varepsilon} = 10^{4,4} \Rightarrow \varepsilon = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette faible valeur valide l'hypothèse d'une réaction quasiment totale. Le pH s'obtient grâce à la formule de Henderson :

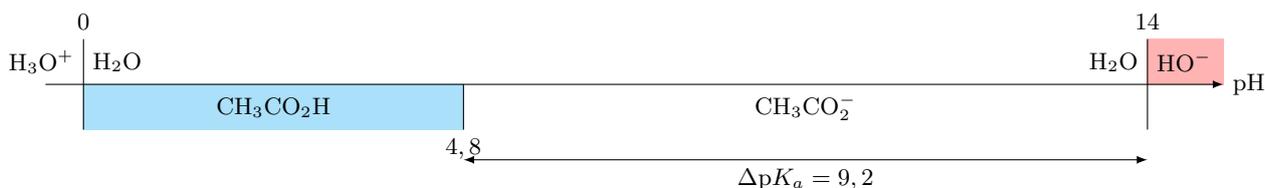
$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 4,8 + \log \frac{1 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}} = 4,2$$

**Exemple 4** : déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à la concentration introduite  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{HO}^-$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le meilleur acide introduit est  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ( $\text{p}K_a = 4,8$ , meilleur que l'eau), et la meilleure base introduite est l'ion  $\text{HO}^-$  ( $\text{p}K_a = 14$ , meilleure que l'eau). La réaction prépondérante est donc :



Le diagramme de prédominance montre que les deux réactifs sont des espèces incompatibles ; la constante d'équilibre de la réaction est :  $K^\circ = 10^{9,2}$ .



La réaction peut donc être supposée totale et se déroule jusqu'à épuisement du réactif limitant (qui est l'ion hydroxyde). Le tableau d'avancement est alors :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{HO}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
introduit	$2,5 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				
à l'équilibre	$1,5 \cdot 10^{-2}$		$\varepsilon$		$1 \cdot 10^{-2}$		

On peut obtenir la concentration des ions  $\text{HO}^-$  en utilisant la condition d'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}K^\circ} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{9,2}} = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur très faible devant la quantité initiale valide l'hypothèse d'une réaction totale. Par le produit ionique de l'eau, on obtient :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = K_e / [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit  $\text{pH} = 4,6$ . On peut résoudre le problème dans l'autre sens. Connaissant les concentrations de l'acide et de la base d'un couple, on peut en déduire la concentration des ions oxonium avec le  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_a[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,6$$

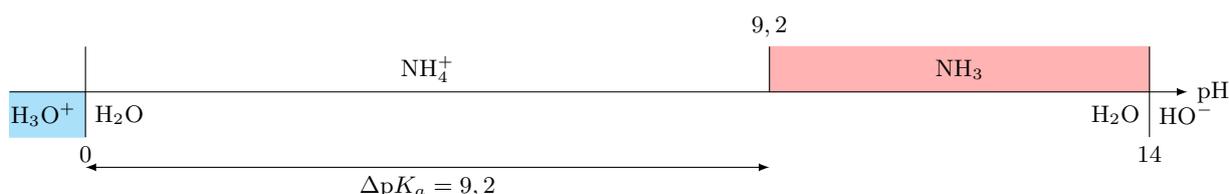
La concentration des ions hydroxyde s'en déduit avec le produit ionique de l'eau.

**Exemple 5 :** déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'un mélange contenant initialement  $\text{NH}_3$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration introduite  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le meilleur acide introduit est  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{p}K_a = 0$ , meilleur que l'eau), et la meilleure base introduite est l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_a = 9,2$ , meilleure que l'eau). La réaction prépondérante est donc :



Le diagramme de prédominance montre que les deux réactifs sont des espèces incompatibles ; la constante d'équilibre de la réaction est :  $K^\circ = 10^{9,2}$ .



La réaction peut donc être supposée totale et se déroule jusqu'à épuisement du réactif limitant (qui est l'ammoniac). Le tableau d'avancement est alors :

	NH <sub>3</sub>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+ H <sub>2</sub> O
introduit	1 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>			
à l'équilibre	ε	9 · 10 <sup>-3</sup>		1 · 10 <sup>-3</sup>	

Le pH s'obtient instantanément puisqu'on connaît la concentration des ions oxonium :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0$ . On peut obtenir la concentration de ions HO<sup>-</sup> en utilisant la condition d'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = K^\circ \Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{K^\circ[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{10^{9,2} \times 9 \cdot 10^{-3}} = 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

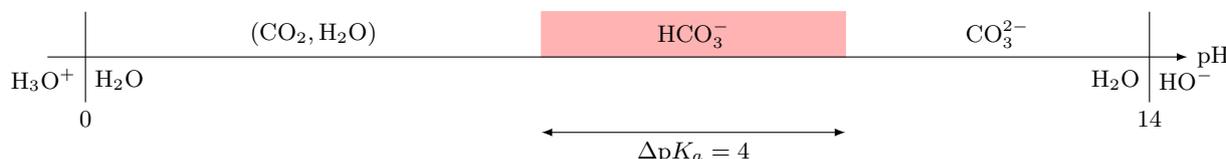
valeur qui valide l'hypothèse d'une réaction totale.

**Exemple 6** : déterminer l'état d'équilibre atteint à partir d'une solution contenant initialement HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à la concentration introduite 2,0 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup>.

L'ion hydrogénocarbonate étant un ampholyte, il est à la fois le meilleur acide introduit ( $\text{p}K_{a2} = 10,3$  contre  $\text{p}K_a = 14$  pour l'eau en tant qu'acide) et la meilleure base introduite ( $\text{p}K_{a1} = 6,3$  contre  $\text{p}K_a = 0$  pour l'eau en tant que base). La réaction prépondérante est donc celle de l'ampholyte sur lui-même, soit :



Le diagramme de prédominance montre que l'ampholyte est compatible avec lui-même, ce qui est une évidence, et permet de lire la constante d'équilibre  $K^\circ = 10^{-4}$ .



Le tableau d'avancement s'écrit donc :

	2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌	(CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	+ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
introduit	2 · 10 <sup>-2</sup>			
à l'équilibre	2 · 10 <sup>-2</sup> - 2y <sub>eq</sub>		y <sub>eq</sub>	y <sub>eq</sub>

À l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre, soit :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}^2} = K^\circ \Rightarrow \frac{y_{\text{eq}}^2}{(2 \cdot 10^{-2} - 2y_{\text{eq}})^2} = 10^{-4}$$

Cette équation est un polynôme du premier degré si on prend la racine carrée, et peut donc être facilement résolue explicitement. On peut cependant aller plus vite en faisant l'hypothèse d'une réaction très limitée puisque  $K^\circ \ll 10^{-3}$ . Dans ce cas, l'avancement est négligeable devant la concentration initiale d'hydrogénocarbonate, soit :  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On en déduit :

$$\frac{y_{\text{eq}}^2}{(2 \cdot 10^{-2} - 2y_{\text{eq}})^2} \approx \frac{y_{\text{eq}}^2}{(2 \cdot 10^{-2})^2} = 10^{-4} \Rightarrow y_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur faible devant  $2 \cdot 10^{-2}$  valide l'hypothèse d'une réaction peu avancée. Finalement :  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} = 8,3$$

valeur qu'on peut aussi obtenir en écrivant la relation de Henderson pour l'autre couple.

### 3 Solution tampon

#### 3.1 Définition d'une solution tampon

Soit une solution contenant un couple  $\text{HA}/\text{A}^-$  à la concentration totale  $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$  constante. Supposons qu'on parte initialement d'une solution de l'acide pur dans l'eau, donc à pH très faible pour une proportion de base nulle (tout à gauche sur la figure 15). Si on ajoute progressivement une base forte dans le mélange, l'acide est progressivement converti en sa base conjuguée (soit une augmentation progressive de la proportion de base et une diminution de la proportion d'acide) et le pH augmente. L'allure de la courbe donnant le pH en fonction de la proportion de base et d'acide est celle donnée sur la figure 15.

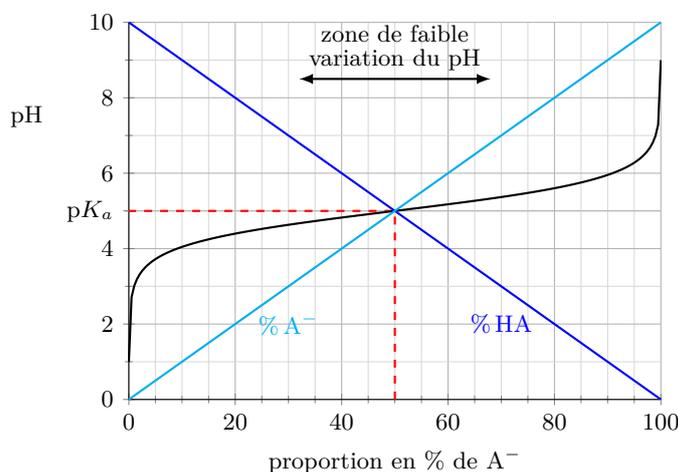


FIGURE 15 – Mise en évidence des propriétés tampon d'une solution.

On constate que l'évolution du pH n'a pas du tout la même allure selon la composition de la solution ; il est manifeste qu'il évolue nettement plus lentement lorsque l'acide et la base sont en proportion comparable. Ainsi, partant d'une solution contenant 50% de HA et 50% de  $\text{A}^-$ , pour laquelle  $\text{pH} = \text{p}K_a$  du couple (5 sur l'exemple de la figure) :

- un ajout d'acide menant à une composition de 70% de HA et 30% de  $\text{A}^-$  ne fait varier le pH que de 0,4 pour l'amener à environ 4,6 ;
- un ajout de base menant à une composition de 30% de HA et 70% de  $\text{A}^-$  ne fait varier le pH que de 0,4 pour l'amener à environ 5,4.

La solution de départ est donc « résistance » aux variations de pH ; on dit qu'elle se comporte comme un tampon acidobasique.

Une **solution tampon** contient un mélange d'un acide et de sa base conjuguée en proportions comparables (autour de 50%). Son pH est proche du  $\text{p}K_a$  du couple (égal pour des proportions exactement égales à 50%).

Une solution tampon a pour propriété que son pH d'une solution tampon varie peu lors :

- d'une dilution modérée
- d'un ajout modéré d'acide
- d'un ajout modéré de base

L'importance des solutions tampon est considérable en biologie, car la plupart des réactions du métabolisme ne se déroule qu'à un pH parfaitement contrôlé. C'est le cas du fonctionnement des enzymes, dont les propriétés sont fortement liées à l'état d'ionisation des groupes latéraux de ses acides aminés. Le pH du sang est maintenu entre 7,35 et 7,45 principalement par le tampon  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$  ( $\text{p}K_a = 6,3$ ); en dehors de cette zone, la mort est assurée.

En géologie, le pH gouverne la formation des roches carbonatées. D'une façon générale, l'eau océanique est un milieu tampon autour de 8,2 (en moyenne) grâce aux couples  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . L'injection de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère augmente sa concentration dans l'océan et abaisse progressivement son pH, ce qui tend à dissoudre les coquilles carbonatées de certains mollusques, nuisant à leur survie.

En chimie, on utilise des solutions tampon pour contrôler le pH lors de certaines réactions. Plus prosaïquement, on utilise des solutions tampon pour étalonner les pH-mètres.

### 3.2 Préparation d'une solution tampon

Une solution tampon régule le pH en réagissant sur les acides et les bases qui sont introduits en solution. Lors de l'ajout d'une base  $\text{B}^-$ , l'acide du tampon  $\text{HA}$  réagit avec elle :  $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}$ , ce qui modifie le rapport  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  mais modifie peu le pH comme on l'a vu sur la figure 15 si on est initialement dans le domaine tampon. Inversement, si on introduit un acide  $\text{HB}$ , c'est la base du tampon qui réagit :  $\text{A}^- + \text{HB} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{B}^-$ , modifiant le rapport  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  mais peu le pH.

Cet effet est d'autant meilleur que d'une part la solution tampon a initialement une composition telle que pH soit très proche du  $\text{p}K_a$ , et d'autre part que la concentration de l'acide et de la base du tampon sont grandes (puisqu'ils doivent réagir sur les acides et les bases introduites en solution).

Une solution tampon est caractérisée par deux paramètres.

- Le pH de la solution tampon qui est relié au rapport des deux espèces  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ .
- La concentration totale du couple acide-base utilisé  $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ . Plus  $C_0$  est grande, plus le pouvoir tampon est grand.

On veut préparer un litre de solution tampon ammoniac (couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a = 9,2$ ) de  $\text{pH} = 9,0$  et de concentration totale  $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On dispose d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  à la concentration  $C_1 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) à la concentration  $C_2 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On cherche à déterminer les quantités de ces deux solutions à mélanger.

Le tampon souhaité a deux caractéristiques : son pH et sa concentration totale. La concentration totale donne :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_0$$

et le pH donne le rapport entre ces deux concentrations :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-\text{p}K_a + \text{pH}} = 0,63$$

On en déduit :  $[\text{NH}_3] = 0,63 [\text{NH}_4^+]$ . En injectant dans la concentration totale, on obtient :

$$\begin{aligned} 0,63 [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4^+] &= C_0 \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{C_0}{1,63} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \Rightarrow [\text{NH}_3] &= C_0 - [\text{NH}_4^+] = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Pour préparer 1 L de solution, il faut donc introduire 0,061 mol de  $\text{NH}_4^+$  et 0,039 mol de  $\text{NH}_3$ . Le protocole est donc le suivant : dans une fiole jaugée, on introduit 61 mL de la solution de chlorure d'ammonium à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 39 mL de la solution d'ammoniac à 1 L, et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

## 4 Titrages acido-basiques

### 4.1 Définition et suivi d'un titrage

Un titrage acido-basique consiste à déterminer une quantité de matière d'une espèce dans un échantillon en faisant réagir cette espèce dans une réaction acido-basique. Le réactif à titrer comme le réactif titrant sont donc un acide et une base ou l'inverse.

La réaction mise en jeu (réaction support du titrage) doit être rapide et totale. Les réactions acido-basiques sont toujours rapides, car l'échange d'un  $H^+$ , qui est une particule très petite et très mobile, est facile. La réaction est totale si on choisit un réactif titrant appartenant à un couple dont le  $pK_a$  est assez éloigné de celui du réactif à titrer ; en pratique, si les espèces sont incompatibles avec une différence  $\Delta pK_a > 4$ , alors  $K^\circ > 10^4$  et la réaction est totale.

En fonction de la nature du titrage, on peut utiliser une ou plusieurs méthodes pour repérer l'équivalence.

- Dans un titrage pH-métrique, on mesure le pH au cours du titrage. L'équivalence est repérée par un saut de pH.
- Dans un titrage conductimétrique, on mesure la conductivité au cours du titrage. L'équivalence est repérée par une rupture de pente de la conductivité, qui survient toujours si l'un des deux réactifs est l'ion  $H_3O^+$  ou l'ion  $HO^-$  dont les conductivités molaires limite sont beaucoup plus élevées que celles des autres ions.
- Si on utilise un indicateur coloré, l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

### 4.2 Titrages pH-métriques

L'équivalence correspond à une brusque variation du pH (saut de pH). En effet, lors du titrage d'un acide par une base, le pH avant l'équivalence est imposé par le couple acide-base de l'acide titré (donc est *en gros* autour du  $pK_a$  du couple ; après l'équivalence, la base titrante est en excès et le pH augmente brusquement. Inversement, lors du titrage d'une base par un acide, le pH augmente brusquement à l'équivalence, car l'acide titrant est en excès après l'équivalence.

Le pH à l'équivalence permet de déterminer l'espèce majoritaire à l'équivalence et d'en déduire la ou les réactions qui ont eu lieu entre le début du titrage et l'équivalence.

Exemple du titrage d'une monobase. On introduit dans un bécher  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution d'ions phénate  $PhO^-$ , de concentration inconnue  $C_0$ , on ajoute environ 20 mL d'eau distillée, et on réalise le titrage par une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_a = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On donne pour  $PhOH/PhO^-$  :  $pK_a = 10,0$ . L'évolution du pH en fonction du volume  $v$  de solution titrante ajouté est donnée sur la figure 16

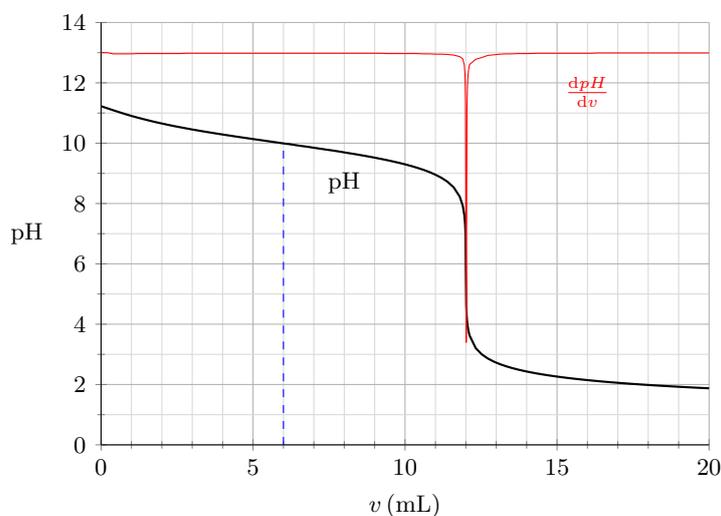


FIGURE 16 – Suivi pH-métrique du titrage de l'ion phénate par l'acide chlorhydrique.

Initialement  $\text{pH} > 10$ , et on se trouve dans le domaine de prédominance de l'ion phénate, ce qui est attendu puisqu'on a introduit une solution d'ions phénate à titrer. On observe un saut de  $\text{pH}$  vers  $V_E = 12 \text{ mL}$ , ce qui correspond à l'équivalence. Notons que l'équivalence correspond à un point d'inflexion de la courbe; sa pente est maximale (en valeur absolue), et le point équivalent peut donc être repéré par l'extrémum de la dérivée de la fonction  $\text{pH}_{(v)}$ .

Le  $\text{pH}$  au milieu du saut est environ :  $\text{pH}_E = 6$ , autrement dit on se trouve largement dans le domaine de prédominance du phénol. En conséquence, entre le début du titrage et l'équivalence, on a consommé la totalité des ions phénate, selon la réaction :



À l'équivalence, la réaction est terminée et on peut considérer qu'il ne reste plus d'ion phénate car  $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ . On peut alors écrire :

$$n_{\text{PhO}^- \text{ initial}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ introduit } 0 \rightarrow V_E} \Rightarrow C_0 V_0 = C_a V_E \Rightarrow C_0 = \frac{C_a V_E}{V_0} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À  $v = 0$ ,  $\text{pH} \gg 10$ , donc la solution contient quasi-exclusivement  $\text{PhO}^-$ ; à  $V_E$ ,  $\text{pH} \ll 10$  et la solution contient quasi-exclusivement  $\text{PhOH}$ . Le volume  $V_E$  de solution titrante ajouté convertit 100% du phénate en phénol; par une proportionnalité évidente, un volume de solution titrante ajouté de  $V_E/2$  convertit 50% du phénate en phénol. Par conséquent, à la **demi-équivalence**  $V_E/2$ , le bécher de titrage contient 50% de phénate et 50% de phénol; le  $\text{pH}$  de la solution est alors égal au  $\text{p}K_a$  du couple. C'est bien ce qu'on observe par lecture graphique : à  $v = V_E/2 = 6 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} \approx 10$ .

Exemple du titrage d'un polyacide. On réalise le titrage d'un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , de concentration  $C_0$  inconnue, par une solution de soude de concentration  $C_b = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , suivie par  $\text{pH}$ -métrie. Pour l'acide phosphorique :  $\text{p}K_{a1} = 2,1$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7,2$  et  $\text{p}K_{a3} = 12,4$ . La courbe de suivi du  $\text{pH}$  au cours du titrage est donnée sur la figure 17.

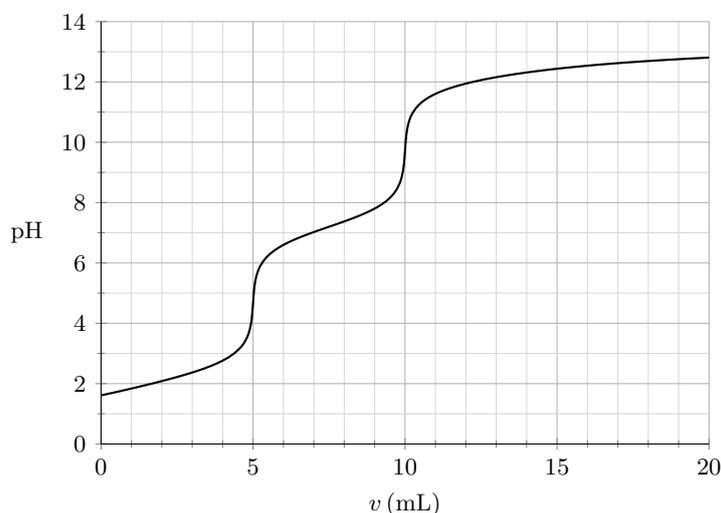
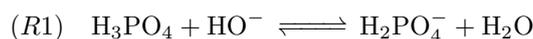


FIGURE 17 – Suivi  $\text{pH}$ -métrique du titrage de l'acide phosphorique par la soude.

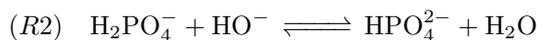
On observe deux sauts de  $\text{pH}$  à  $V_{E1} = 5 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 10 \text{ mL}$ . Par lecture graphique, on détermine que :

- à  $V_{E1}$ ,  $\text{pH} \approx 4,5$  ce qui correspond au domaine de prédominance de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,
- à  $V_{E2}$ ,  $\text{pH} \approx 10$  ce qui correspond au domaine de prédominance de  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Comme la solution initiale contient de l'acide phosphorique, on en déduit les réactions qui ont lieu au cours du titrage. Entre  $v = 0$  et  $V_{E1}$ , on convertit la totalité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  :



puis entre  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ , on convertit le  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  :



Par conséquent, le bécher de titrage contient :

- une quantité de matière  $n_0 = C_0V_0$  d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  au début du titrage à  $v = 0$ ,
- une quantité de matière  $n_0 = C_0V_0$  de dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  à  $V_{E1}$ ,
- une quantité de matière  $n_0 = C_0V_0$  de monohydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  à  $V_{E2}$ .

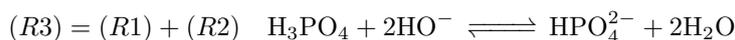
On peut alors raisonner de trois façons différentes pour déterminer  $n_0$ . Entre 0 et  $V_{E1}$ , on verse exactement assez de  $\text{HO}^-$  pour convertir  $n_0 \text{H}_3\text{PO}_4$  en  $n_0 \text{H}_2\text{PO}_4^-$  selon (R1), soit :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ vers'e } 0 \rightarrow V_{E1}}}{1} \Rightarrow C_0V_0 = C_b(V_{E1} - 0) \Rightarrow C_0 = \frac{C_bV_{E1}}{V_0}$$

Entre  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ , on verse exactement assez de  $\text{HO}^-$  pour convertir  $n_0 \text{H}_2\text{PO}_4^-$  en  $n_0 \text{HPO}_4^{2-}$  selon (R2), soit :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ à } V_{E1}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ vers'e } V_{E1} \rightarrow V_{E2}}}{1} \Rightarrow C_0V_0 = C_b(V_{E2} - V_{E1}) \Rightarrow C_0 = \frac{C_b(V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$$

Enfin, on peut considérer ce qui se passe entre le début du titrage est la seconde équivalence : la totalité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est converti en  $\text{HPO}_4^{2-}$ , selon une réaction globale :



et la quantité de réactif titrant ajouté est telle que :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{ vers'e } 0 \rightarrow V_{E2}}}{2} \Rightarrow C_0V_0 = \frac{C_b(V_{E2} - 0)}{2} \Rightarrow C_0 = \frac{C_bV_{E2}}{2V_0}$$

Il est aisé de constater que les trois relations mènent au même résultat :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On peut se demander pourquoi on ne voit pas un troisième saut de pH qui correspondrait à l'équivalence du titrage de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en  $\text{PO}_4^{3-}$  selon la réaction :  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ . Comme  $\text{p}K_{a3} = 12,4$ , la constante d'équilibre de cette réaction est  $K^\circ = 10^{1,6}$  ce qui en fait une réaction loin d'être totale ; en conséquence, ce n'est pas une bonne réaction de titrage. Une autre façon de raisonner (mais qui revient en fait au même) est de constater qu'après la seconde équivalence,  $\text{pH} > 11$  ; or la solution titrante est une solution de  $\text{HO}^-$  de concentration de l'ordre de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donc de  $\text{pH} \approx 13$ , ce qui est le pH maximum que peut donc atteindre la solution dans le bécher de titrage. On constate qu'il ne reste presque pas de « place » pour effectuer un saut.

### 4.3 Indicateur coloré

Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple acidobasique  $\text{HInd}/\text{Ind}^-$  dont les deux formes acide et basique n'ont pas la même couleur. Il existe de nombreux indicateurs colorés dont les  $\text{p}K_a$  couvrent toute la gamme de pH en solution aqueuse. Une liste partielle est donnée dans le tableau 1.

Un indicateur coloré est utilisable si le changement de couleur a lieu à l'équivalence du titrage, autrement dit si le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HInd}/\text{Ind}^-$  est proche du pH à l'équivalence. On doit ajouter une faible quantité d'indicateur dans le milieu réactionnel pour que sa consommation soit négligeable par rapport à celle du réactif à titrer, et qu'il ne modifie que marginalement la quantité de réactif titrant ajouté à l'équivalence.

nom de l'indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique
violet de méthyle	jaune	0,1 – 1,5	bleu
bleu de thymol (1 <sup>re</sup> virage)	rouge	1,2 – 1,8	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	violet
orange de méthyle (héliantine)	rouge	3,1 – 4,4	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,4 – 6,2	jaune
rouge de bromophénol	jaune	5,2 – 6,8	pourpre
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de phénol	jaune	6,4 – 8,2	rouge
bleu de thymol (2 <sup>e</sup> virage)	jaune	8,0 – 9,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 9,8	rose
thymolphthaléine	incolore	9,3 – 10,5	bleu
jaune d'alizarine GG	jaune clair	10,0 – 12,1	jaune violet
bleu d'épsilon	orangé	11,6 – 13,0	violet

TABLE 1 – Indicateurs colorés acido-basiques usuels.

Par exemple, pour le titrage de l'ion phénate par l'acide chlorhydrique, le pH à l'équivalence étant autour de 6, on peut utiliser le rouge de bromophénol, dont la zone de virage est entre 6,8 et 5,2. Avant l'équivalence, l'indicateur donne à la solution la couleur de sa forme basique (pourpre) ; cette couleur vire au jaune au passage de l'équivalence, puisqu'on entre alors dans le domaine de prédominance de la forme acide de l'indicateur.

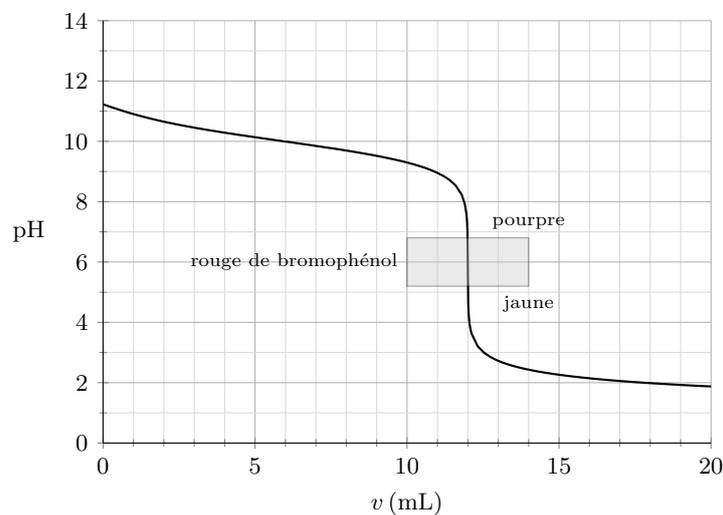


FIGURE 18 – Choix d'un indicateur coloré pour le titrage de l'ion phénate.