

# Chapitre II : Equilibres acido-basiques en solution aqueuse

## I- Généralités :

### I-1 Electrolyte :

Un électrolyte est une substance (état fondu ou dissout) dont la solution aqueuse conduit le courant électrique. Les charges électroniques sont portées par les ions qui sont des conducteurs électrolytiques; ces ions résultent de la dissociation ou de la dissolution de l'électrolyte.

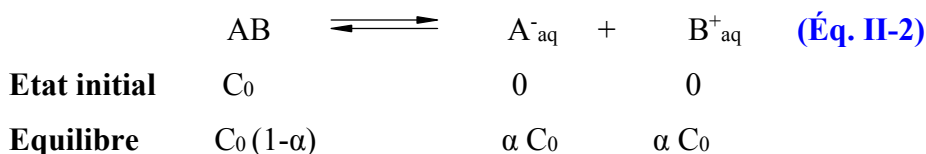
Toute solution électrolytique est électriquement neutre. Cette propriété traduit que la quantité de charge positive (apportée par les cations) est égale à celle des charges négatives (apportée par les anions). L'équation d'électroneutralité est définie par la relation :

$$\sum_i z_i \times C_i = 0 \quad (\text{Éq. II-1})$$

$C_i$  désigne la concentration et  $z_i$  la charge de l'espèce  $i$ .

### I-2 Equilibres ioniques :

Soit AB un électrolyte faible de concentration initiale  $C_0$ , en équilibre avec ses espèces ioniques en solution aqueuse :



Pour définir l'état d'équilibre du système, on utilise le coefficient de dissociation  $\alpha = x/C_0$  ou fraction dissociée ( $0 < \alpha < 1$ ).

L'application de la loi d'action de masse donne :

$$K = \frac{[A^-] \times [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha C_0 \times \alpha C_0}{C_0(1-\alpha)} = C_0 \times \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (\text{Éq. II-3}) \quad \text{soit} \quad \frac{K}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (\text{Éq. II-4})$$

Selon relation (Éq. II-4), le taux de dissociation dépend de la concentration initiale  $C_0$  :

- Lorsque  $C_0$  augmente,  $\alpha$  tend vers 0 (pas de dissociation).
- Si  $C_0$  diminue (dilution infinie),  $\alpha$  tend vers 1 (dissociation totale).

Il en résulte que, pour une constante d'équilibre donnée, un électrolyte est d'autant plus dissocié (fort) qu'il est plus dilué : c'est la **loi d'Ostwald**.

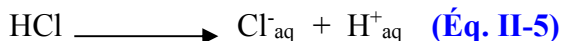
## II- Système Acide-Base :

### II-1 Définitions :

Plusieurs définitions ont été utilisées pour traiter et interpréter le concept acido-basique.

#### II-1-1 Théorie d'Arrhenius-Ostwald (1875) :

- **Acide** : substance hydrogénée ( $H_nA$ ) susceptible de donner un ou plusieurs protons  $H^+$ .



- **Base** : substance de type  $B(OH)_n$  qui peut libérer un ou plusieurs ions hydroxyde  $OH^-$ .



Ce concept est valable uniquement en solution aqueuse.

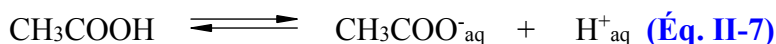
#### II-1-2 Théorie de Lewis (1923) :

- **Acide** : substance capable de recevoir une ou plusieurs paires d'électrons ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ).

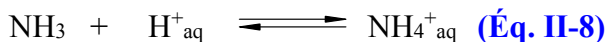
- **Base** : substance capable de donner un ou plusieurs doublets d'électrons ( $NH_3$ ,  $PCl_3$ ).

#### II-1-3 Définition de Bronsted-Lowry (1923):

- **Acide** : substance (ion ou molécule) capable de donner un ou plusieurs protons  $H^+$ .



- **Base** : substance susceptible de recevoir un ou plusieurs protons  $H^+$ .



Remarque:

Parmi ces théories des acides et des bases (Arrhenius, Bronsted, Lewis..), On retiendra celle proposée par **Bronsted-Lowry**. Du point de vue pratique, elle est le mieux adapté à l'étude quantitative des réactions acido-basiques en milieux aqueux.

### II-2 Association acide-base dans l'eau :

#### II-2-1 Couple acido-basique :

Selon le concept de **Bronsted-Lowry**, on peut généraliser la représentation de l'acide et de la base comme suit :



Ce sont des demi-réactions acido-basiques, **fictives** et **inversibles**. Elles mettent en évidence le sens du transfert du proton.

Il apparaît qu'à tout acide (**AH** ou **BH<sup>+</sup>**) correspond une base (**A<sup>-</sup>** ou **B**) dite base conjuguée. Inversement, à chaque base (**B** ou **A<sup>-</sup>**) correspond un acide (**BH<sup>+</sup>** ou **AH**) appelé acide conjugué. L'ensemble (acide, base conjuguée) ou (base, acide conjugué) constitue un **couple acido-basique**. L'acide et la base du même couple sont dits conjugués et sont notés: Acide / Base : HA/A<sup>-</sup> ou BH<sup>+</sup>/B.

Certaines espèces peuvent, en fonction du partenaire, se comporter comme acide ou comme base ; ce sont des **ampholytes** (ou **amphotères**).

## II-2-2 Force des acides et des bases :

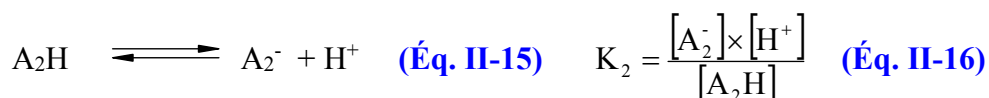
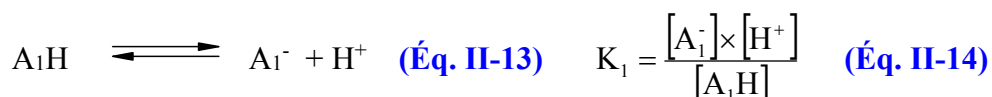
La force d'un acide (d'une base) est définie par la facilité plus ou moins grande avec laquelle il cède (elle fixe) un proton. Un acide est d'autant plus fort que sa tendance à libérer un proton est grande. De même, une base est d'autant plus forte que sa tendance à fixer un proton est grande.

Il en résulte que pour un couple acido-basique (HA/A<sup>-</sup>), si l'acide est fort, sa base conjuguée est faible et inversement.

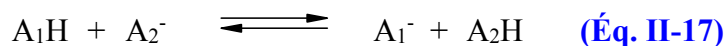
## II-3 Réaction acide-base :

Le proton libre n'existe pas en solution aqueuse. En effet, un acide ne peut céder un proton qu'en présence d'une base capable de le recevoir. De même, une base ne peut fixer un proton qu'en présence d'un acide qui va le lui céder. Ce transfert de proton définit la réaction acido-basique.

Considérons les couples **A<sub>1</sub>H/A<sub>1</sub><sup>-</sup>** et **A<sub>2</sub>H/A<sub>2</sub><sup>-</sup>**



Lorsque les deux couples sont ensemble, la réaction bilan est:



$$K = \frac{[A_2H] \times [A_1^-]}{[A_1H] \times [A_2^-]} = \frac{K_1}{K_2} > 1 \quad (\text{Éq. II-18})$$

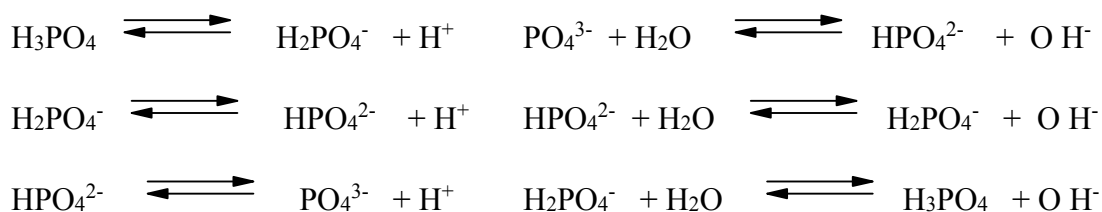
Cette réaction est équilibrée et peut être considérée comme une compétition des deux acides vis-à-vis des deux bases. La réaction qui se produit ( $K > 1$ ) est celle qui met en jeu l'acide et la base les plus forts (formation de l'acide et la base les plus faibles). Lorsque la constante  $K$  est supérieure à  $10^4$ , la réaction devient **quantitative**.

Remarque :

Lorsque la réaction met en jeu un transfert (capture) de plusieurs protons d'un même acide (par la même base), il s'agit d'un polyacide (d'une polybase).

Exemple :

Les équilibres traduisant les acidités successives de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et les basicités successives de l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ :



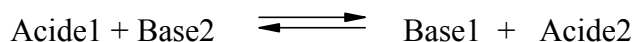
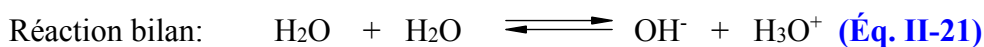
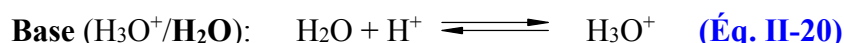
#### II-4 Forces relatives des acides et des bases dans l'eau :

L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force relative d'un acide ou d'une base. En effet, si on choisit un couple acido-basique comme référence et on fait réagir sa base (acide) avec divers acides (diverses bases), les valeurs des constantes d'équilibres fourniraient un classement de ces acides (bases) par rapport à l'acide (base) du couple de référence. Pour les solutions aqueuses, la référence est l'eau qui a un caractère amphotère ( $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ). On définit, en milieu aqueux, la force d'un acide par sa facilité à céder un proton à la base  $\text{OH}^-$  (base conjuguée de l'eau) et celle d'une base par sa tendance à capter un proton de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (acide conjugué de l'eau). Ainsi les acides et les bases sont classés selon leur taux de dissociation en solution aqueuse.

Dans le cas des électrolytes forts, les dissociations sont complètes et il se trouve impossible de mesurer les constantes de dissociation correspondantes.

##### II-4-1 Equilibre ionique de l'eau :

Dans l'eau pure, en absence de tout acide et de toute base, il s'établit un équilibre acido-basique dans lequel l'eau (composé amphotère) joue à la fois les rôles d'acide et de base :



La constante d'équilibre s'écrit:

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (\text{Éq. II-22})$$

L'eau est très faiblement ionisée à température ambiante à 25 °C et on peut considérer que sa concentration reste constante. En effet, **un litre** d'eau renferme un nombre de moles  $n(H_2O) = 1000/18 = 55,55 \text{ mol}$  ; la concentration est  $[H_2O] = 55,55 \text{ mol/L}$ .

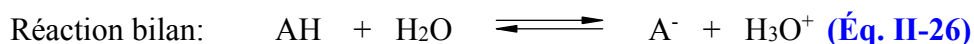
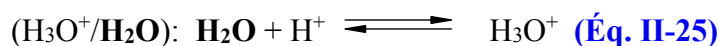
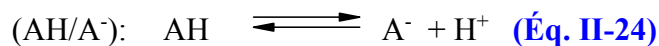
On peut ainsi écrire :

$$K_c \times [H_2O]^2 = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \quad (\text{Éq. II-23})$$

Avec  $K_e$  est le produit ionique de l'eau; à 25 °C  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$  et  $K_e = 10^{-14}$

#### II-4-2 Equilibre de dissociation d'un acide faible :

Lorsqu'on dissout un acide faible (AH) dans l'eau, **cette dernière** se comporte comme une **base**. Les demi-réactions acido-basiques s'écrivent :



La constante d'équilibre s'écrit:

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[H_2O] \times [AH]} \quad (\text{Éq. II-27})$$

La solution est diluée et l'acide est faiblement dissocié ; on peut considérer que  $[H_2O]$  est constante et égale à 55,55 M.

$$\text{On pose :} \quad K_a = K_c \times [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \quad (\text{Éq. II-28})$$

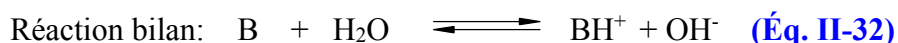
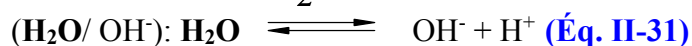
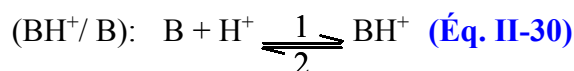
$K_a$  est la **constante d'acidité** du couple  $AH/A^-$ . Elle mesure la force de l'acide AH par rapport à l'eau. Les valeurs des constantes d'acidité varient généralement de  $10^{-20}$  à  $10^{10}$ . Par commodité d'écriture on utilise habituellement:  $pK_a = -\log_{10} K_a$  (Éq. II-29).

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité  $K_a$  est grande ou son  $pK_a$ , est petit : plus la valeur de  $K_a$  est grande, plus l'équilibre est déplacé de gauche vers la droite, (sens 1) plus l'acide est dissocié.

**De cette façon, on obtient une échelle d'acidité des différents acides par rapport  $H_3O^+$ , l'acide conjugué de l'eau.**

### II-4-3 Equilibre de dissociation d'une base faible :

Lorsqu'on dissout une base faible (B) dans l'eau, **cette dernière** se comporte comme un **acide**. Les demi-réactions acido-basiques s'écrivent :



La constante d'équilibre s'écrit:

$$K_c = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[H_2O] \times [B]} \quad (\text{Éq. II-33})$$

La solution est diluée et la base est faiblement dissociée ; on peut considérer que  $[H_2O]$  est constante et égale à 55,55 M.

$$\text{On pose : } K_b = K_c \times [H_2O] = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} \quad (\text{Éq. II-34})$$

$K_b$  est la **constante de basicité** du couple B/BH<sup>+</sup> (BH<sup>+</sup>/B). Elle mesure la force de la base B par rapport à l'eau. On définit également  $pK_b = -\log_{10} K_b$  (Éq. II-35).

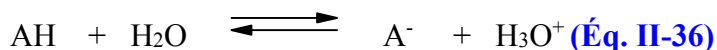
Une base est d'autant plus forte que sa constante de basicité  $K_b$  est grande ou son  $pK_b$ , est petit : plus la valeur de  $K_b$  est grande, plus l'équilibre est déplacé de gauche vers la droite, (sens 1) plus la base est dissociée.

**De cette façon, on obtient une échelle de basicité des différentes bases par rapport à OH<sup>-</sup>, base conjugué de l'eau.**

### II-4-4 Force d'un acide et de sa base conjuguée :

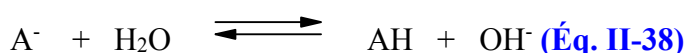
Considérons un couple acido-basique donné AH/A<sup>-</sup>:

➤ Equation bilan de dissociation de l'acide AH dans l'eau :



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \quad (\text{Éq. II-37})$$

➤ Equation bilan de dissociation de la base A<sup>-</sup> dans l'eau :



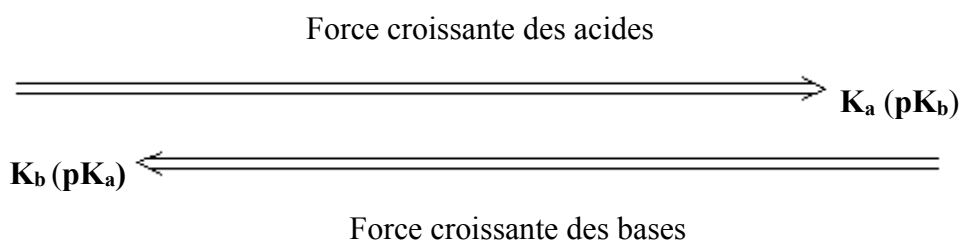
$$K_b = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]} \quad (\text{Éq. II-39})$$

$$\text{Le produit } K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \times \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]} = K_e \quad (\text{Éq. II-40})$$

soit  $pK_a + pK_b = pK_e$  (Éq. II-41)

Il suffit donc de connaître la constante d'un acide ( $K_a$  ou  $pK_a$ ) pour trouver celle de sa base conjuguée ( $K_b$  ou  $pK_b$ ) et vice versa : plus le  $K_a$  est grand ( $pK_a$  faible), plus l'acide du couple est fort et plus sa base conjuguée est faible ( $K_b$  faible;  $pK_a$  grand).

Cette complémentarité entre les constantes  $K_a$  ( $pK_b$ ) et  $K_b$  ( $pK_a$ ) du couple peut être représentée comme suit :

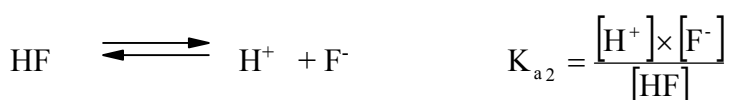
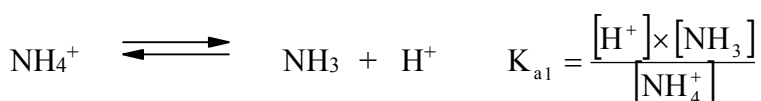


#### II-4-5 Réaction entre couples acido-basiques :

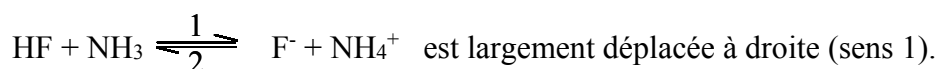
On peut prévoir la réaction acido-basique qui se produit entre deux couples en solution aqueuse en utilisant les valeurs de constantes d'acidité  $K_a$  (ou  $pK_a$ ).

##### Exemple :

En solution aqueuse à 25°C, le couple  $NH_4^+/NH_3$  a pour constante d'acidité  $K_{a1} = 10^{-9,25}$  ( $pK_{a1} = 9,25$ ) et le couple  $HF/F^-$  a pour constante d'acidité  $K_{a2} = 10^{-3,2}$  ( $pK_{a2} = 3,2$ ). Les valeurs des constantes d'acidité montrent que l'acide HF est plus fort que l'acide  $NH_4^+$  (base  $F^-$  plus faible que  $NH_3$ ). Par suite la réaction qui se produit dans l'eau entre le couple  $NH_4^+/NH_3$  ( $K_{a1} = 10^{-9,25} = 5,6234 \cdot 10^{-10}$ ;  $pK_{a1} = 9,25$ ) et le couple  $HF/F^-$  ( $K_{a2} = 10^{-3,2} = 6,3095 \cdot 10^{-4}$ ;  $pK_{a2} = 3,2$ ) :

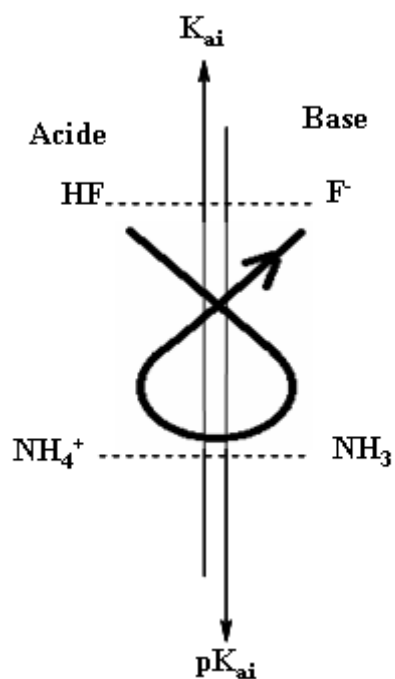


$$K = \frac{[F^-] \times [NH_4^+]}{[HF] \times [NH_3]} = \frac{\frac{[H^+] \times [F^-]}{[HF]} \times [NH_4^+]}{\frac{[H^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-9,25}} = 10^{6,05}$$

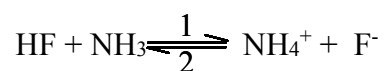


La constante d'équilibre est :

On retrouve également le même sens de réaction en appliquant la règle de gamma.

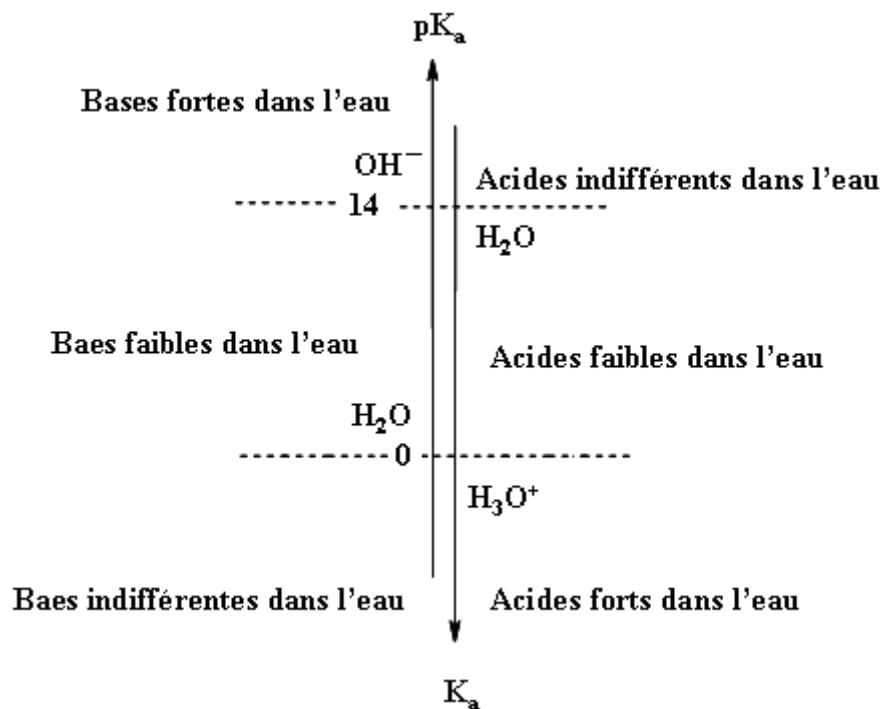


Réaction bilan :



#### II-4-5 Classement de force des couples acide-base :

Le schéma suivant donne un classement des couples acido-basiques dans l'eau à 25 °C.





L'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  sont respectivement l'acide le plus fort et la base la plus forte qui puissent exister dans l'eau.

En solution aqueuse, tous les acides forts sont plus forts que l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les bases fortes sont plus fortes que l'ion  $\text{OH}^-$ . Leurs réactions avec l'eau sont totales et ces espèces ne peuvent être classées dans l'eau. On dit que l'eau **nivelle** (mesurer avec un niveau) les acides et bases.

Tout acide faible est plus faible que l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , acide du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ , et plus fort que  $\text{H}_2\text{O}$ , acide du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ . De même, toute base faible est plus faible que l'ion  $\text{OH}^-$ , base du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ , et plus forte que  $\text{H}_2\text{O}$ , base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

En solution aqueuse à  $25^\circ\text{C}$ , les valeurs de  $\text{pK}_a < 0$  sont caractéristiques de couples dont l'acide est plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; pour un couple de  $\text{pK}_a > 14$ , la base est plus forte que l'ion  $\text{OH}^-$ .

#### II-4-6 Dissolution de sel :

La plupart des sels sont des électrolytes forts dans l'eau, excepté les halogénures d'Ag, d'Hg et de Pb. Leur dissolution dans l'eau peut donner des solutions à caractère acide, neutre ou basique.

#### II-4-7 Notion de pH :

Dans les solutions aqueuses, les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (mesure d'acidité) et en ions  $\text{OH}^-$  (mesure de basicité) peuvent varier énormément et sont généralement faibles. Il est commode de caractériser l'acidité ou la basicité en utilisant une échelle logarithmique :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Éq. II-42})$$

On peut également définir :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (\text{Éq. II-43}) \quad \text{avec} \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_e \quad (\text{Éq. II-44})$$

Dans l'eau pure :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$  (Éq. II-45), à  $25^\circ\text{C}$ . Le milieu neutre ( $\text{pH} = 7$ ). Une solution est dite **acide** lorsque  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  et **basique** si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ ; ceci se traduit  $25^\circ\text{C}$  par des valeurs de pH inférieures et supérieures à 7, respectivement.

- Le  $\text{pK}_a$  (ou  $\text{pK}_b$ ) mesure la force relative d'un acide ou de sa base conjuguée dans l'eau à une température donnée, et ce indépendamment de sa concentration en solution.

### III Calcul du pH des solutions aqueuses :

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :

- des espèces présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acide, basique ou indifférent
- des équilibres auxquels ces espèces participent,
- des relations existantes entre leurs concentrations à l'équilibre. Il s'agit de :

- ✓ la loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibres ( $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_e$ ),
- ✓ l'expression de la Neutralité Electrique de la solution (NE),
- ✓ l'expression de la Conservation de la Matière lorsque intervient une dissociation (CM).

On se trouve alors devant un système de plusieurs équations à plusieurs inconnues. La résolution peut se simplifier à travers des approximations dont il faut vérifier la validité.

Remarque :

Dans un bilan de matière, en solution aqueuse, on néglige généralement la concentration d'une espèce Y devant celle d'une espèce X si :

$$[X] \geq 10 [Y] \text{ (Éq. II-46).}$$

Dans le cadre de ce cours, nous ne traitons que le cas de solutions aqueuses diluées :

$$n_{\text{solvant}} \gg n_{\text{soluté}} \text{ et } [H_2O] = \text{Constante.}$$

❖ La 1<sup>ère</sup> approximation :

En **milieu carrément acide**, on peut négliger la quantité d'ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide. Ce qui revient en définitive à **négliger le terme  $[OH^-]$** .

$$[H_3O^+]_{\text{solution}} = [H_3O^+]_{\text{acide}} + [H_3O^+]_{\text{eau}} \text{ or } [H_3O^+]_{\text{eau}} = [OH^-]_{\text{eau}} \ll [H_3O^+]_{\text{acide}}$$

$$\text{Il en résulte que: } [H_3O^+]_{\text{solution}} = [H_3O^+]_{\text{acide}} \gg [OH^-]$$

De même, en **milieu carrément basique**, on peut négliger la concentration des ions  $OH^-$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base. Ce qui revient en définitive à **négliger le terme  $[H_3O^+]$** .

$$[OH^-]_{\text{solution}} = [OH^-]_{\text{base}} + [OH^-]_{\text{eau}} \text{ or } [H_3O^+]_{\text{eau}} = [OH^-]_{\text{eau}} \ll [OH^-]_{\text{base}}$$

$$\text{Il en résulte que: } [H_3O^+]_{\text{eau}} = [OH^-]_{\text{eau}} \ll [OH^-]_{\text{base}}$$

Cependant si l'**acide (ou la base)** est **extrêmement dilué** les ions  $H_3O^+$  (ou  $OH^-$ ) **provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés** devant ceux provenant de l'acide (ou la base).

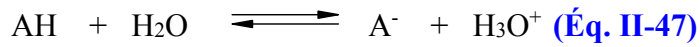
❖ La 2<sup>ème</sup> approximation :

Dépend de la force de l'acide étudié :

- Si l'acide **AH** est **fort** sa **dissociation est totale**,  $[AH]$  est **négligeable** devant  $[A^-]$ .
- Si l'acide **AH** est **faible** et **peu dissocié** : on peut **négliger  $[A^-]$**  devant  $[AH]$ .

On admet que  $[A^-]$  peut être négligée devant  $[AH]$  si  $[A^-]$  est dix fois plus petite que

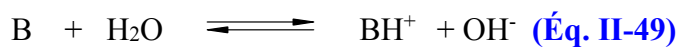
$[AH]$  ( $[A^-]/[AH] \leq 0,1$ ). Cette condition se traduit par :  $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$ .



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \quad (\text{Éq. II-48})$$

➤ Pour une base faible, la condition de validité de cette approximation devient

$$\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01.$$



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (\text{Éq. II-50})$$

### III-1 Calcul du pH des solutions acides :

#### III-1-1 Acide fort :



(dissociation totale :  $[A^-] \gg [AH]$ )

L'expression de la conservation de la matière devient  $C_0 = [A^-]$

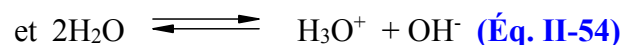
La relation de neutralité électrique de la solution s'écrit :  $[H_3O^+] = [A^-]$  (1<sup>ère</sup> approx.).

En définitive  $[H_3O^+] = C_0$  d'où **pH = -log  $C_0$**  (Éq. II-52)

#### III-1-2 Acide faible:

Dans une solution d'un acide faible AH ( $K_a$ ,  $C_0$ )

➤ Deux équilibre coexistent :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  (Éq. II-53)



➤ Les espèces présentes sont : AH,  $A^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  et  $H_2O$ .

➤ Il existe entre leurs concentrations les relations :

$$\checkmark \text{ loi d'action de masse : } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (\text{Éq. II-55})$$

$$\text{et } K_e = [H_3O^+][OH^-] \quad (\text{Éq. II-56})$$

$$\checkmark \text{ neutralité électrique : } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (\text{Éq. II-57})$$

$$\checkmark \text{ conservation de la matière : } C_0 = [AH] + [A^-] \quad (\text{Éq. II-58})$$

❖ Si  $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$  l'acide faible peut être considéré comme **peu dissocié**, on peut alors

utiliser la 2<sup>ème</sup> approximation : négliger  $[A^-]$  devant  $[AH]$  ( $[A^-] \ll [AH]$ ). La relation de la conservation de matière (Éq. II-58) devient  $C_0 = [AH]$  et comme  $[H_3O^+] = [A^-]$

(1<sup>ère</sup> approximation), la constante d'acidité donne :  $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0}$

on en déduit que  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0}$  d'où  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$  (Éq. II-59)

❖ Si  $\frac{K_a}{C_0} > 0,01$  le pH de la solution d'acide faible doit être calculé sans la 2<sup>ème</sup>

approximation. A partir de l'expression de la constante d'équilibre  $K_a$ , on obtient alors une équation du 2<sup>ème</sup> ordre :

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_0 = 0 \quad (\text{Éq. II-60})$$

La solution acceptable est :  $[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_0}}{2}$

### III-1-3 Coefficient de dissociation $\alpha$ :

Le coefficient de dissociation d'un acide :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre initial de moles}} \quad (\text{Éq. II-61})$$

- Si  $\alpha = 1$  la dissociation est totale (**électrolyte fort**) ;
- Si  $\alpha < 1$  la dissociation est partielle (**électrolyte faible**).

### III-1-4 Mélange de deux acides :

#### III-1-4-1 Mélange de deux acides forts $A_1H$ et $A_2H$ :

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



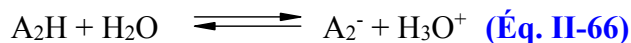
Soit un mélange de deux acides forts  $A_1H$  ( $C_1$ ) et  $A_2H$  ( $C_2$ ).

$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$  (1<sup>ère</sup> approx.) d'où  $[H_3O^+] = C_1 + C_2$

$$pH = -\log (C_1 + C_2) \quad (\text{Éq. II-64})$$

### III-1-4-2 Mélange d'un acide fort $A_1H$ ( $C_1$ ) et d'un acide faible

$A_2H$  ( $K_{a2}$ ,  $C_2$ ):

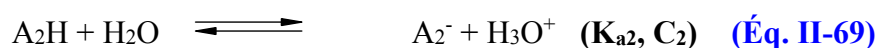
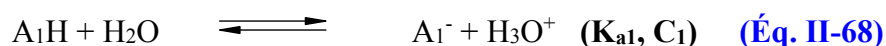


La présence des ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait déplacer en sens inverse de son sens initial l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable la quantité de  $H_3O^+$  provenant de l'acide faible ( $[A_2H] \gg [A_2^-]$ ).

Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où :  $[H_3O^+] = C_1$

$$\text{pH} = -\log C_1 \quad (\text{Éq. II-67})$$

### III-1-4-3 Mélange de deux acides faibles :



$$(\text{NE}): [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \quad (1^{\text{ère}} \text{ approx.})$$

En utilisant les constantes d'acidités des deux couples on peut écrire :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1} [A_1H]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} [A_2H]}{[H_3O^+]} \quad (\text{Éq. II-70})$$

Les acides faibles sont considérés comme peu dissociés ( $2^{\text{ème}} \text{ approx.}$ ) :

$$C_1 = [A_1H] \quad \text{et} \quad C_2 = [A_2H]$$

L'expression de la neutralité électrique devient :

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \times C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \times C_2}{[H_3O^+]} \quad \text{d'où} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \times C_1 + K_{a2} \times C_2}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_{a1} \times C_1 + K_{a2} \times C_2)$$

### III-2 pH des solutions basiques :

Les formules établies dans le cas des solutions acides sont les mêmes que celles obtenues dans le cas des solutions basiques, il suffit de remplacer  $[H_3O^+]$  par  $[OH^-]$ ,  $K_a$  par  $K_b$ .

#### III-2-1 Base forte :



(dissociation totale :  $[BH^+] \gg [B]$ )

L'expression de la conservation de la matière devient  $C_0 = [BH^+]$

La relation de neutralité électrique (NE) :  $[BH^+] = [OH^-]$  (1<sup>ère</sup> approx.).

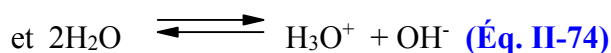
En définitive  $[OH^-] = C_0$  et  $pOH = -\log C_0$

Comme  $pH + pOH = 14$

$$pH = 14 + \log C_0 \quad (\text{Éq. II-72})$$

#### III-2-2 Base faible et peu dissociée ( $C_0$ , $K_b$ ) :

- Deux équilibres coexistent :



- Les espèces présentes sont : B,  $BH^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  et  $H_2O$ .
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

$$\text{❖ loi d'action de masse : } K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{et } K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\text{❖ neutralité électrique de la solution (NE) : } [H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$$

$$\text{❖ conservation de la matière (CM) : } C_0 = [BH^+] + [B]$$

➤ Si  $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$  c'est à dire la réaction de la base B dans l'eau est très faible on peut utiliser

la 2<sup>ème</sup> approximation  $[BH^+] \ll [B]$ , la relation de conservation de matière devient

$C_0 = [B]$  et comme  $[OH^-] = [BH^+]$  (1<sup>ère</sup> approx.), la constante de basicité donne :

$$K_b = [OH^-]^2 / C_0 \quad \text{et} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \times C_0} \quad \text{d'où} \quad pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_0)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$$

➤ Si  $\frac{K_b}{C_0} > 0,01$  le pH de la solution de base faible doit être calculé sans la 2<sup>ème</sup>

approximation. On obtient alors une équation du 2<sup>ème</sup> ordre :

$$\text{En effet } K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{OH}^-]}{C_0 - [\text{BH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_0 = 0$$

$$\text{La solution acceptable est : } [\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_0}}{2}$$

### III-2-3 Mélange de deux bases :

La méthode adoptée pour le calcul de pH des mélanges de deux bases est la même que celle employée pour le calcul de pH des mélanges de deux acides. Les résultats obtenus sont :

#### III-2-3-1 Base forte ( $C_1$ ) + base forte ( $C_2$ ) :

$$\text{pH} = 14 + \log(C_1 + C_2) \quad (\text{Éq. II-75})$$

#### III-2-3-2 Base forte ( $C_1$ ) + base faible ( $K_{a2}, C_2$ ) :

$$\text{pH} = 14 + \log(C_1) \quad (\text{Éq. II-76})$$

#### III-2-3-3 Base faible ( $K_{a1}, C_1$ ) + base faible ( $K_{a2}, C_2$ ) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_1}{K_{a1}} + \frac{C_2}{K_{a2}}\right) \quad (\text{Éq. II-77})$$

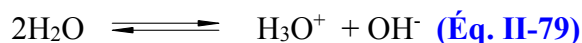
### III-3 Démarche simple et pratique pour le calcul de pH cas de monoacide et monobase :

Pour le calcul de pH de solution aqueuse de solutions d'un monoacide fort ou d'une monobase forte et de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible on peut procéder selon le cas de la solution aqueuse envisagé ci-dessous :

#### III-3-1 pH de solutions d'un monoacide fort ou d'une monobase forte :

L'acide, ou la base, sont dissous à la concentration molaire  $c$ . Les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse sont écrites :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$  et  $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ , celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dus à la présence d'un acide :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$  et celle des  $\text{OH}^-$  dus à la présence d'une base :  $[\text{OH}^-]_{\text{base}}$ .

### III-3-1-1 Acide fort :



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-] \quad c = [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} + c$$

i.  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \leq c$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} \ll c \text{ donc: } [\text{H}_3\text{O}^+] = c$$

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

ii.  $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ :

L'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte.

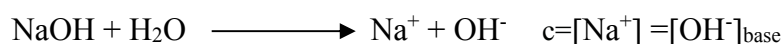
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - c )$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la racine positive de l'équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Le pH est compris entre 6,5 et 7.

### III-3-1-1 Base forte :



$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + c$$

i.  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \leq c$

$$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} \ll c \text{ donc: } [\text{OH}^-] = c$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log c$$

ii.  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} > c$

L'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte.

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

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la racine positive de l'équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Le pH est compris entre 7 et 7,5.



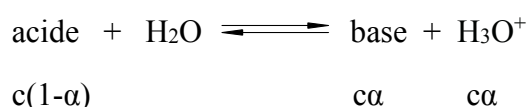
### III-3-2 pH de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible :

L'acide, ou la base, sont dissous à la concentration molaire  $c$ .

#### III-3-2-1 Position de l'équilibre de dissociation, ou de protonation

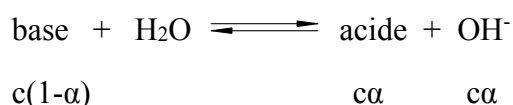
Plaçons-nous d'abord dans le cas le plus courant où l'autoprotolyse de l'eau ne contribue pas de façon significative aux concentrations  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$ .

Un acide faible dissous dans l'eau se dissocie (ou se déprotone) partiellement en donnant sa base conjuguée et  $H_3O^+$ , selon l'équilibre :



$\alpha$  est le **coefficient de dissociation** de l'acide :  $\alpha = \frac{[\text{base}]}{c}$

De façon analogue, une base faible dissoute dans l'eau se protone partiellement en donnant son acide conjugué et  $OH^-$ , selon l'équilibre :



$\alpha$  est le **coefficient de protonation** de la base :  $\alpha = \frac{[\text{acide}]}{c}$

Dans les deux cas :  $c = [\text{acide}] + [\text{base}]$  (conservation de la matière).

La position des équilibres de dissolution de l'acide et de protonation de la base dépend de la nature du couple acide/base (c'est-à-dire de la valeur de  $pK_a$ ), et de la valeur de la concentration  $c$ . Il y a trois possibilités. L'acide (ou la base) faible peut être :

- faiblement dissocié (ou faiblement protonée) :  $0 < \alpha \leq 1/11$ , soit  $0 < \alpha \leq 0,09$ ,
- moyennement dissocié (ou moyennement protonée) :  $1/11 < \alpha < 10/11$ , soit  $0,09 < \alpha < 0,91$ ,
- presque totalement dissocié (ou presque totalement protonée) :  $10/11 \leq \alpha < 1$ , soit  $0,91 \leq \alpha < 1$ .

Le calcul de  $pK_a + \log c$  pour les **acides** (ou de  $pK_a - \log c$  pour les **bases**) permet de prévoir quelle est, parmi les trois possibilités, celle qui correspond au problème posé (tableaux II-2 et II-3).

Tableau II-2 : État de dissociation d'un acide faible déduit de  $(pK_a + \log c)$  et expressions correspondantes du pH.

$pK_a + \log c$	-1		2
équilibre			
acide	presque totalement dissocié	moyennement dissocié	faiblement dissocié
$[H_3O^+]$ ou pH	$pH = -\log c$	$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c = 0$	$pH = 1/2(pK_a - \log c)$

Tableau II-3 : État de protonation d'une base faible déduit de  $(pK_a - \log c)$  et expressions correspondantes du pH

$pK_a - \log c$	12	15	
équilibre			
base	faiblement protonée	moyennement protonée	presque totalement protonée
$[H_3O^+]$ ou pH	$pH = 1/2(pK_a + pK_e + \log c)$	$c[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_a K_e = 0$	$pH = pK_e + \log c$

## IV Solution tampon :

C'est une **Solution d'un acide faible et d'un sel de sa base conjuguée**. Elle a tendance à **s'opposer aux variations de pH** lorsqu'on lui ajoute des quantités **modérées** d'acide ou de base.

Pour **réaliser** une **solution tampon** de **pH donné**, on a intérêt à **choisir un couple acide/base** de **pKa** aussi **voisin** que possible du **pH recherché**.

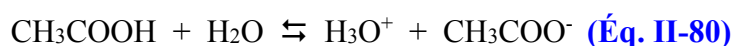
Ainsi :

- Pour préparer un tampon de  $pH = 5$ , un mélange acide acétique – acétate de sodium convient très bien ( $pK_a = 4,8$ ).
- Pour obtenir un mélange tampon de  $pH = 9$ , il sera bon d'utiliser le couple  $NH_4^+/NH_3$  ( $pK_a = 9,2$ ).

Remarque : Le **pH** de tels mélanges est relativement **indépendant** de la **dilution**

Explication :

Soit une solution d'acide acétique dont l'équation de dissociation est :



En ajoutant un sel de sa base conjuguée, par exemple  $CH_3COONa$  (totalement dissocié dans l'eau en  $CH_3COO^-$  et  $Na^+$ ), le système réagit de façon à consommer des ions  $CH_3COO^-$  pour redonner  $CH_3COOH$  (loi de Le Chatelier). On se trouve encore en présence d'un seul couple

en solution  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide acétique permet d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (\text{Éq. II-81}) \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{Éq. II-82})$$

Comme toute constante d'équilibre  $K_a$  ne dépend que de la température, entre autre, elle ne dépend pas de l'origine des entités  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue de l'acide AH}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{issue du sel NaA}} = C_{\text{sel NaA}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{AH}} = C_{\text{acide AH}}$$

Dans ces conditions on a :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{sel de la base conjuguée}}}{C_{\text{acide}}} \quad (\text{Éq. II-83})$$

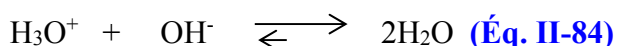
**Exemple :**

Calculer la variation de pH à 25 °C dans les deux cas suivants :

- a) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,
  - b) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol/L) et
- $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .

## V- Titrages acido-basiques et courbes de neutralisation :

Lorsqu'on mélange une solution acide avec une solution basique, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'acide et les ions  $\text{OH}^-$  provenant de la base interagissent entre eux.



La réaction qui se produit est un déplacement de l'équilibre de dissociation ionique de l'eau, ce qui entraîne une variation du pH.

Lors de l'addition d'un volume donné de l'acide à une solution basique ou inversement, l'enregistrement de la variation du pH de la solution en fonction de la quantité de réactif versé, constitue le tracé de la courbe de neutralisation (ou dosage). Différents cas peuvent se présenter selon la force de l'acide et de la base :

### V-1 Neutralisation d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH) :

Imaginons que l'on verse la base de concentration  $C_b$  sur l'acide de concentration  $C_a$ . La variation du pH serait en fonction du volume de NaOH versé,  $\text{pH} = f(v)$ . Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont indifférents.

$$C_a = N_a \text{ (monoacide)} ; C_b = N_b \text{ (monobase)}$$

La réaction globale :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (Éq. II-85)

Soient  $n_a$  et  $n_b$  le nombre de mole, respectivement, des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  contenus dans les volumes  $V_a$  de l'acide et  $V$  de la base ajoutée.

$$n_a = N_a \times V_a \times 10^{-3} \text{ (Éq. II-86)}$$

$$n_b = N_b \times V \times 10^{-3} \text{ (Éq. II-87)}$$

On cherche à déterminer le pH de la solution en fonction de  $V$ .

- $V=0$  avant l'addition de NaOH :

Solution d'acide fort :  $\text{pH} = -\log C_a = -\log N_a$  (Éq. II-88)

- $V < V_e$  avant le point d'équivalence ( $n_b < n_a$ ) :

L'acide n'est pas encore totalement neutralisé.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_a - n_b}{V_T} = \frac{n_a - n_b}{(V_a + V) \times 10^{-3}} \text{ (Éq. II-89)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{N_a \times V_a - N_b \times V}{V_a + V} \text{ (Éq. II-90)}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{N_a \times V_a - N_b \times V}{V_a + V} \text{ (Éq. II-91)}$$

- $V = V_e$  point d'équivalence  $n_a = n_b$  :

Le point d'équivalence s'appelle aussi la neutralité. Au point d'équivalence tous les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés par l'acide sont captés par la base.

$$n_a = n_b$$

$$N_a \times V_a = N_b \times V \text{ (Éq. II-92)}$$

Puisque  $V = V_e$  on a  $N_a \times V_a = N_b \times V_e$  (Éq. II-93)

Toutefois, l'équilibre de dissociation ionique de l'eau répond à la loi d'action de masse.

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

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

D'où  $\text{pH} = 7$

- $V > V_e$  la base est en excès  $n_b > n_a$  :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_b - n_a}{(V_a + V) \times 10^{-3}} = \frac{N_b \times V - N_a \times V_a}{V_a + V} \text{ (Éq. II-94)}$$

La solution contient la base forte

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{N_b \times V - N_a \times V_a}{V_a + V} \text{ (Éq. II-95)}$$

On peut ainsi représenter le pH en fonction du volume de la base ajoutée.



Tous les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés par l'acide sont captés par la base. C'est donc la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  qui donne le pH.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log C_b \quad (\text{Éq. II-101})$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log \frac{N_a \times V_a}{V_a + V} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log \frac{N_b \times V_e}{V_a + V} \quad (\text{Éq. II-102})$$

Remarque :

**A la demi-équivalence  $V = V_e/2$  (Éq. II-103)**

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{N_b \times V}{N_a \times V_a - N_b \times V} \quad (\text{Éq. II-104})$$

Sachant que  $N_a \times V_a = N_b \times V_e$

On peut aussi écrire en fonction de  $V_e$  :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{N_b \times \frac{V_e}{2}}{N_b \times V_e - N_b \times \frac{V_e}{2}} \quad (\text{Éq. II-105}) \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{pK}_a \quad (\text{Éq. II-106})$$

- $V > V_e$  la base est en excès :

Après l'équivalence, tout l'acide a donc réagi. L'excès de la base reste en solution.

On est donc en présence de la base forte  $\text{NaOH}$  en excès et la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . C'est la base forte qui impose le pH.

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{N_b \times V - N_a \times V_a}{V_a + V} \quad (\text{Éq. II-107})$$

Représentation du  $\text{pH} = f(V)$ . Le même raisonnement s'applique au cas du dosage d'une base faible par un acide fort.

## VI- Les indicateurs colorés :

Lors du titrage acide-base, il est important de connaître le point d'équivalence le plus exactement possible. Le tracé de la courbe de neutralisation,  $\text{pH} = f(V)$ , peut conduire à la détermination du point d'équivalence. Cependant, la détection du saut de pH peut aussi être faite en ajoutant à la solution un indicateur coloré. Ce composé présente deux colorations suivant qu'il se trouve sous sa forme acide ou basique. Ces formes dépendent du pH du milieu où il se trouve selon l'équilibre suivant :

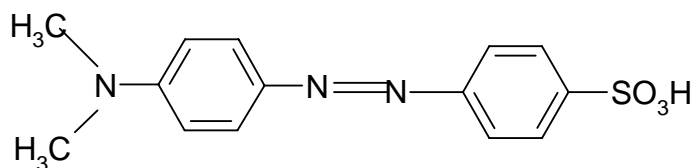


**Forme acide** (Couleur 1)

**forme basique** (Couleur 2)

Exemple :

L'hélianthine (acide diméthylamino-azobenzène sulfonique)



Forme acide : rose pour  $\text{pH} < 3,1$

Forme basique : Jaune pour  $\text{pH} > 4,4$



A cet équilibre s'applique la relation :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$  (Éq. II-110)

La coloration de la solution dépend du rapport  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  et donc du pH de la solution du fait que chacune des deux formes a sa propre couleur.

Lors d'un dosage, pour mieux distinguer le changement de couleur, il faut que la concentration de l'espèce prédominante HInd ou  $\text{Ind}^-$  présente une concentration dix fois plus élevée que celle de la forme conjuguée. On ne peut donc que localiser la zone de pH dans laquelle se produit le virage de l'indicateur coloré.

Ainsi pour **mieux** distinguer **la couleur de la forme acide** il faut que :

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 10 \quad (\text{Éq. II-111}) \quad \text{soit} \quad \text{pH} < \text{pK}_a - 1 \quad (\text{Éq. II-112})$$

De même pour distinguer **nettement la couleur de la forme basique**, il faut que :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10 \quad (\text{Éq. II-113}) \quad \text{soit} \quad \text{pH} > \text{pK}_a + 1 \quad (\text{Éq. II-114})$$

La zone de pH dans laquelle se produit le virage de l'indicateur coloré se situe dans l'intervalle  $\text{pK}_a - 1$  et  $\text{pK}_a + 1$  (la couleur de la solution est intermédiaire entre celles de HInd et de  $\text{Ind}^-$ , dont les concentrations sont du même ordre de grandeur : il correspond à environ deux unités de pH ( $\text{pK}_a \pm 1$ )).

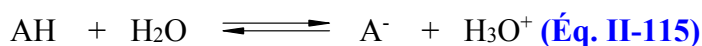
Exemples d'indicateurs colorés et de leurs zones de virage :

Indicateur	pKa	Zone de virage	Changement de couleur	
			HInd	Ind <sup>-</sup>
Hélianthine	3,6	3,1 - 4,4	Rouge	jaune
Rouge de méthyle	5,2	4,4 - 6,2	Rouge	jaune
Bleu de bromothymol	7,1	6,2 - 7,6	Jaune	bleu
Phénolphthaléine	9,4	8 - 10	Incolore	rose

Il est donc nécessaire de choisir l'indicateur convenable pour un dosage acide-base. Sa zone de virage doit recouvrir le mieux possible le saut de pH accompagnant le point d'équivalence.

## VII- Prédominance et diagramme de distribution :

Pour tout couple acide base AH/A<sup>-</sup>



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (\text{Éq. II-116})$$

La transformée logarithmique de K<sub>a</sub> conduit à la relation de **Henderson-Hasselbalch**

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (\text{Éq. II-117})$$

$$\text{Soit } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \quad (\text{Éq. II-118})$$

Dans une solution de pH donné, la relation ci-dessus permet de calculer le rapport  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Si  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$  :  $\text{pH} = \text{pK}_a$  (Éq. II-119)

Si  $[\text{AH}] \leq 1/10 [\text{A}^-]$  :  $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$  (Éq. II-120)

Si  $[\text{AH}] \geq 10 [\text{A}^-]$  :  $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$  (Éq. II-121)

Ce qui se résume par le diagramme dit de prédominance et de distribution :

