

# Table des matières

<b>III. Chimie des solutions</b>	<b>1</b>
<b>1. Les solutions</b>	<b>3</b>
1.1. La Solution Aqueuse (Le Milieu de la Vie) . . . . .	4
1.1.1. Concentrations (Du Diagnostic au Remède) . . . . .	4
1.1.1.1. La Concentration Massique ( $C_m$ ) . . . . .	4
1.1.1.2. La Concentration Molaire ou Molarité ( $C$ ) . . . . .	4
1.1.1.3. La Molalité ( $m$ ou $b$ ) . . . . .	5
1.1.1.4. Normalité ( $N$ ) . . . . .	5
1.1.1.5. Fraction Molaire ( $X_i$ ou $Y_i$ ) . . . . .	6
1.1.1.6. Les unités des concentrations infimes . . . . .	6
1.2. L'Eau, Le Solvant de la Vie . . . . .	7
1.2.1. Structure Moléculaire et Liaison Hydrogène : Les Fondements . . . . .	7
1.2.1.1. Structure polaire de la molécule d'eau . . . . .	7
1.2.1.2. Conséquences de la polarité : solubilité et interactions . . . . .	7
1.2.1.3. La Liaison Hydrogène : Le Lien de Vie . . . . .	8
1.2.2. Propriétés Physico-chimiques Clés et Leurs implications Biomédicales . . . . .	8
1.2.3. L'Eau en Tant que Solvant . . . . .	8
1.2.4. L'Autoprotolyse de l'eau et le pH : Le Milieu est Tout . . . . .	9
1.2.4.1. Notion de pH et échelle acido-basique . . . . .	9
1.2.5. Pourquoi l'eau est-elle le solvant universel de la biologie ? . . . . .	9
1.2.6. Implications biologiques . . . . .	10
1.2.7. Donc, l'eau . . . . .	11
1.3. Les Réactions en Solution - Constantes d'Équilibre . . . . .	11
1.3.1. Principe de Le Chatelier . . . . .	11
1.3.1.1. Perturbations et réponses du système . . . . .	11
1.3.1.1.1. Changement de concentration . . . . .	11
1.3.1.1.2. Changement de température . . . . .	11
1.3.1.1.3. Changement de pression (pour les gaz) . . . . .	11
1.3.1.2. Application : hyperventilation et alcalose respiratoire . . . . .	12
1.3.1.2.1. Mécanisme physiopathologique : . . . . .	12
1.3.1.2.2. Compensation métabolique : . . . . .	12
1.3.1.3. Les Réactions en Solution - Constantes d'Équilibre . . . . .	12
1.3.1.4. Sens physique de la constante d'équilibre . . . . .	13
1.3.1.5. Applications médicales des constantes d'équilibre . . . . .	13
1.3.1.6. Constante de solubilité ( $K_s$ ) . . . . .	14
<b>2. L'équilibre acido-basique</b>	<b>15</b>
2.1. Les réactions acido-basiques . . . . .	15
2.1.1. Les propriétés générales des acides et des bases . . . . .	15
2.2. Principe de Classification des Acides et des Bases . . . . .	17
2.2.1. Classification Selon la Force . . . . .	17
2.2.2. Classification Selon la Nature Chimique . . . . .	18
2.2.3. Classification Selon le Nombre de Protons . . . . .	18
2.2.4. Applications des Différentes Classes . . . . .	19
2.2.5. Ampholyte et Zwitterions . . . . .	20
2.2.6. Constantes d'Acidité $K_a$ et $pK_a$ : Signification Physico-Chimique . . . . .	20
2.2.7. Définition Rigoureuse de $K_a$ . . . . .	20
2.2.8. Échelle $pK_a$ et Relations Utiles . . . . .	20
2.2.8.1. Force Acide-Base et Structure Moléculaire . . . . .	20
2.2.9. $pK_a$ des Groupes Fonctionnels Biomoléculaires . . . . .	21
2.2.9.1. Tableau Complet des $pK_a$ Biologiquement Pertinents . . . . .	21
2.2.9.2. Facteurs Modifiant les $pK_a$ en Milieu Biologique : . . . . .	21

2.2.10. Applications Biomédicales des Concepts Acide-Base . . . . .	22
2.2.10.1. Pharmacocinétique et Distribution des Médicaments . . . . .	22
2.2.11. Tableau des Médicaments et leurs $pK_a$ Critiques . . . . .	22
2.2.12. Physiologie Acido-Basique . . . . .	22
2.2.12.1. Diagnostic des Troubles Acido-Basiques . . . . .	22
2.2.13. le potentiel d'Hydrogène (pH) ou Le degré d'acidité . . . . .	23
2.2.13.1. Acide fort . . . . .	25
2.2.13.1. Base forte . . . . .	28
2.2.13.2. Acide faible . . . . .	30
2.2.13.3. Base faible . . . . .	34
<b>3. Dosage Acido Basique :</b>	<b>45</b>
Dosage . . . . .	45
3.1. La réaction de dosage . . . . .	47
3.2. Suivi pH-métrique : La Théorie . . . . .	48
3.2.1. Le principe du suivi pH-métrique . . . . .	48
3.2.2. Les quatre zones caractéristiques . . . . .	49
3.2.3. Le Dosage Acide Fort par une Base Forte : Le Duel Parfait . . . . .	50
3.2.4. Les Combattants : Des Acteurs "Honnêtes" . . . . .	51
3.2.5. L'Après-Bataille : Des "Spectateurs" Inoffensifs . . . . .	51
3.2.6. Le Combat, Étape par Étape : L'Anatomie de la Courbe . . . . .	51
3.2.7. Le Dosage Base Forte par un Acide Fort : La Révérence . . . . .	56
3.2.7.1. Une Symétrie Élégante . . . . .	56
3.2.7.2. Le Scénario Inversé . . . . .	56
3.2.7.3. Les Quatre phases . . . . .	56
3.2.7.4. La Courbe Miroir . . . . .	56
3.2.8. Le Dosage Acide Faible par une Base Forte : . . . . .	56
3.2.8.1. Les Combattants : Un Acide "Stratège" et une Base "Brutale" . . . . .	57
3.2.8.2. Le Mécanisme Réactionnel "Une Neutralisation Progressive" : . . . . .	58
3.2.8.3. Étude Détaillée des Différentes phases du Dosage . . . . .	58
3.2.9. Le Dosage Base Faible par un Acide Fort : La Symétrie Inversée . . . . .	64
3.2.9.1. Les Combattants : Une Base "Stratège" et un Acide "Brutal" . . . . .	65
3.2.9.2. Le Mécanisme Réactionnel "Une Neutralisation Progressive" : . . . . .	65
3.2.9.3. Étude Détaillée des Différentes phases du Dosage . . . . .	65
3.2.10. Le Dosage Acide Faible par Base Faible : Le Duel des Stratèges . . . . .	69
3.2.10.1. Les Combattants : Deux Stratèges en Équilibre . . . . .	69

## **Troisième partie**

### **Chimie des solutions**



# Chapitre 1.

## Les solutions

L'eau n'est pas un simple liquide ; elle est la source de la vie et le théâtre de la chimie. Imaginez un instant la complexité et la beauté des processus qui nous maintiennent en vie : le sang qui circule dans nos veines, transportant l'oxygène et les nutriments ; les influx nerveux qui parcourent notre cerveau à une vitesse vertigineuse ; l'absorption des médicaments qui nous guérissent ; ou encore la synthèse de l'**ADN** qui encode notre existence. Tous ces phénomènes, sans exception, ont un point commun fondamental : ils se déroulent en solution aqueuse.

La chimie des solutions est bien plus qu'une simple discipline académique. Elle est le langage universel qui nous permet de décrire, de prédire et de comprendre les interactions moléculaires à l'œuvre dans le monde qui nous entoure et au sein même de notre organisme. Maîtriser ce langage, c'est acquérir les clés pour comprendre le fonctionnement intime de la matière vivante.

Ce manuel a été conçu spécifiquement pour vous, futurs professionnels de la santé et scientifiques. Son objectif est double :

Vous fournir une base théorique solide et intuitive sur le comportement des espèces chimiques en solution, en dépassant le simple cadre mathématique pour privilégier la compréhension conceptuelle.

Vous montrer le lien direct et constant entre ces concepts abstraits et vos futures pratiques, que vous soyez amenés à interpréter une gazométrie sanguine, à formuler un médicament stable, à comprendre le mode d'action d'un antiseptique ou à analyser la qualité d'une eau.

Au cœur de cet ouvrage se trouvent deux piliers fondamentaux : l'équilibre acidobasique et l'oxydoréduction.

Nous avons structuré ce livre autour des deux types de réactions en solution les plus critiques pour vos domaines d'études :

- Les équilibres acido-basiques : Ils gouvernent le **pH**, une grandeur dont la régulation est si cruciale que notre organisme y consacre des systèmes tampons entier. Un déséquilibre de quelques dixièmes d'unité **pH** peut être le signe d'une acidose ou d'une alcalose potentiellement fatale. Vous découvrirez comment prévoir le **pH** d'une solution, concevoir un tampon pharmacologique ou interpréter un diagramme de prédominance pour prédire la forme sous laquelle se trouve une molécule (et donc sa capacité à traverser une membrane cellulaire).
- Les équilibres d'oxydo-réduction (redox) : Ils sont la manifestation d'échanges d'électrons, c'est-à-dire de transferts d'énergie. La respiration cellulaire, le stress oxydatif, l'action de désinfectants comme l'eau de Javel ou le permanganate, le fonctionnement des piles dans nos appareils médicaux : tout ceci relève des réactions redox. Vous apprendrez à équilibrer ces réactions, à calculer leur potentiel et à comprendre leur spontanéité.

Préparez-vous à un voyage au cœur de la matière, de l'échelle macroscopique que nous observons à l'échelle microscopique où tout se joue. Tournez la page et plongez dans l'univers fascinant de la chimie des solutions : une science essentielle, vivante, et au centre de votre future pratique.

### L'Urgence Clinique des Équilibres en Solution

Pour vous, futurs cliniciens, la maîtrise de la chimie des solutions n'est pas un exercice académique abstrait : c'est une condition indispensable pour comprendre le langage du corps humain et l'action des outils thérapeutiques.

Les concepts que vous allez acquérir dans cet ouvrage sont les fondements immédiats de votre pratique quotidienne future :

L'équilibre acido-basique est la pierre angulaire de l'homéostasie (la capacité du corps à maintenir un environnement interne stable et constant). Le **pH** sanguin est rigidement maintenu autour de 7,4. Une variation de seulement 0,3 unité peut induire un coma acidotique (sang trop acide) ou alcalotique (trop basique), engageant le pronostic vital. Vous apprendrez à interpréter une gazométrie artérielle (une mesure précise de l'équilibre acide-base du sang et l'efficacité de la respiration) non pas comme un chiffre, mais comme le reflet de processus physiologiques complexes faisant intervenir les tampons bicarbonate et l'hémoglobine.

L'action des médicaments dépend de leur forme ionisée. L'aspirine (acide acétylsalicylique) est absorbée dans l'estomac précisément parce que le **pH** acide la maintient sous sa forme neutre, liposoluble, lui permettant de traverser les membranes cellulaires. À l'inverse, l'oméprazole (un inhibiteur de la pompe à protons) est une base faible activée dans l'environnement acide des canaliculars pariétaux de l'estomac. Prescrire sans comprendre le **pKa**, c'est ignorer la pharmacocinétique fondamentale.

La désinfection et l'asepsie reposent sur la chimie redox. L'eau de Javel (ions hypochlorite,  $\text{ClO}^-$ ), le peroxyde

d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) sont de puissants agents oxydants qui détruisent les parois cellulaires des pathogènes et dénaturent leurs protéines par transfert d'électrons. Choisir un antiseptique, c'est choisir une réaction redox.

L'énergie cellulaire est une réaction redox géante. La respiration mitochondriale n'est rien d'autre qu'un transfert d'électrons du glucose (réducteur) au dioxygène (oxydant) via la chaîne respiratoire. Le potentiel redox standard ( $E^\circ$ ) de chaque complexe mitochondrial détermine le flux énergétique de la cellule. L'**ATP** est la monnaie énergétique de la vie, et elle est frappée dans l'atelier des réactions d'oxydoréduction.

Cet ouvrage a donc pour ambition de faire le pont entre l'équation chimique et le chevet du patient, entre la constante d'équilibre et l'ordonnance, entre le potentiel standard et le diagnostic. Feuillez les pages pour acquérir les outils qui feront de vous des professionnels non pas simplement utilisateurs de protocoles, mais véritables compréendeurs des mécanismes du vivant.

## 1.1. La Solution Aqueuse (Le Milieu de la Vie)

Le corps humain est un monde aquatique. Le plasma sanguin, la lymphé, le liquide cérébro-spinal, le cytoplasme de nos cellules... tous sont des solutions aqueuses complexes où les réactions essentielles à la vie prennent place. Pour le futur clinicien, le pharmacien ou le biologiste, maîtriser la composition de ce milieu n'est pas une abstraction chimique, mais une nécessité pour comprendre l'équilibre physiologique (homéostasie), interpréter une analyse sanguine, ou calculer la posologie d'un médicament. Ce chapitre est le premier pas dans cette maîtrise.

### 1.1.1. Concentrations (Du Diagnostic au Remède)

Objectif de la section : Savoir traduire la quantité d'une substance en solution dans le langage universel de la chimie et de la biologie. Comprendre pourquoi le pharmacien et le biologiste utilisent des unités différentes de celles du chimiste, et surtout, savoir passer de l'une à l'autre.

#### 1.1.1.1. La Concentration Massique ( $C_m$ )

C'est la grandeur la plus intuitive et la plus répandue en biologie clinique (c'est l'unité du Biologiste et du Clinicien). Lorsque vous lisez une analyse sanguine (ionogramme, glycémie, cholestérolémie), les résultats sont presque toujours donnés en masse par volume **g/L**, **mg/dL**, **mg/L**, **µg/mL**

##### Définition

La concentration massique est une grandeur qui mesure la masse d'une substance dissoute (le soluté) présente dans un volume unitaire de solution finale.

En termes simples, elle répond à la question : "Combien de grammes (ou de **mg**, **µg**, etc.) de produit actif ai-je par litre (ou **mL**, etc.) de la solution que je tiens dans mon bêcher ou ma seringue ?"

C'est une notion extrêmement courante en biologie, pharmacologie, et donc en médecine dentaire, car elle permet de doser précisément des principes actifs, des protéines, des ions, ou tout autre analyte dans un liquide.

Formule :

$$C_m = \frac{m}{V}$$

- $C_m$  : Concentration massique en grammes par litre (**g/L**)
- $m$  : Masse de soluté en grammes (**g**)
- $V$  : Volume de la solution en litres (**L**)

#### 1.1.1.2. La Concentration Molaire ou Molarité ( $C$ )

Plus pertinente chimiquement :

##### Définition

La concentration molaire, souvent notée  $C$  est la quantité de matière d'une substance (le soluté) dissoute dans un litre de solution. (Imaginez que vous comptez le nombre de molécules que vous avez dans chaque litre de votre liquide.)

Pour les Futurs Médecins, Dentistes et Pharmaciens, Pensez à une perfusion ou à un sirop médicamenteux. Le solvant (le liquide de base), c'est comme la solution saline (sérum physiologique) de la perfusion. C'est le liquide qui va dissoudre le produit. Le soluté (la substance active), c'est le médicament que vous ajoutez à la perfusion

(par exemple, un antibiotique ou un antalgique comme le paracétamol). La concentration molaire ( $C$ ), c'est le dosage de ce médicament. Elle vous dit combien de molécules de votre principe actif sont présentes par litre de perfusion ou de sirop. Pourquoi c'est crucial ? Parce que l'effet d'un médicament dépend directement du nombre de ses molécules qui atteignent leur cible. Trop peu, il est inefficace. Trop, il devient toxique. La molarité est un outil de précision pour doser.

**Formule :**

$$C = \frac{n}{V}$$

- $C$  : Concentration en mole par litre (**mol/L**)
- $n$  : Quantité de matière de soluté en mole (**mol**)
- $V$  : Volume de la solution en litres (**L**) ,Attention ! C'est le volume total du mélange (solvant + soluté), pas seulement le volume de solvant utilisé.

### 1.1.1.3. La Molalité ( $m$ ou $b$ )

**Définition**

C'est la quantité de matière de soluté dissoute dans un kilogramme de solvant. (Imaginez que vous comptez le nombre de paquets de molécules que vous ajoutez à chaque kilogramme du liquide pur (solvant) que vous utilisez.)

Il y a une certaine analogie avec la molarité, pour cette dernière on se préoccupe du volume final de la perfusion (solvant + médicament), par contre pour la molalité on se préoccupe uniquement de la masse du solvant (la solution saline) avant d'y ajouter le médicament. Pourquoi cette différence ? La masse ne change pas avec la température, contrairement au volume (qui se dilate ou se contracte). La molalité est donc utilisée pour les mesures très précises où la température peut varier (comme en cryoscopie ou ébullioscopie).

**Formule :**

$$b = \frac{n}{m}$$

- $b$  : Molalité avec l'unité unité de mole par kilogramme (**mol/kg**)
- $n$  : Quantité de matière de soluté en mole (**mol**)
- $m$  : Masse du solvant seul (**kg**) . Attention ! Ce n'est pas la masse de la solution finale.

### 1.1.1.4. Normalité ( $N$ )

**Définition**

La normalité est le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution.(Imaginez que vous ne comptez pas les "paquets de molécules", mais les "paquets de réactivité" d'une molécule, c'est-à-dire sa capacité à participer à une réaction acide-base ou d'oxydo-réduction.)

L'Analogie Médicale (Le Pouvoir Réactif) Pensez à un antiacide. Son efficacité ne dépend pas seulement du nombre de molécules, mais de sa capacité à neutraliser l'acide. Une molécule qui peut neutraliser 2 ions ( $H^+$ ) (comme le ( $Mg(OH)_2$ ) est 2 fois plus "puissante" qu'une molécule qui n'en neutralise qu'un (comme le ( $NaOH$ ) pour le même nombre de moles. La normalité prend en compte ce pouvoir réactif. Une solution d'antiacide à 1 N aura le même pouvoir neutralisant, qu'elle soit à base de ( $NaOH$ ) ou de ( $Mg(OH)_2$ ).

**Formule :**

$$N = \frac{n_e}{V} = C \cdot f$$

- $N$  : Normalité (son unité est l'équivalent gramme par litre (**éq/L** ou **N**)
- $n_e$  : Nombre d'équivalents de soluté
- $V$  : Volume de solution (**L**)
- $C$  : Concentration molaire (**mol/L**)
- $f$  : Facteur d'équivalence. C'est lui qui traduit le "pouvoir réactif".

Pour un acide ou une base :  $f$  est le nombre de  $H^+$  donnés (acide) ou acceptés (base). par exemple ( $HCl$ ) (acide qui donne 1 ( $H^+$ ) donc  $f = 1$ , et  $f = 2$  pour un diacide comme  $H_2SO_4$  , Pour un oxydant/réducteur  $f$  égal aux nombre d'électrons échangés.

### 1.1.1.5. Fraction Molaire ( $X_i$ ou $Y_i$ )

#### Définition

La fraction molaire est une grandeur intensive et sans unité qui représente la proportion d'un constituant  $i$  dans un mélange par rapport au nombre total de moles de l'ensemble des constituants. On la note  $X_i$  pour les phases liquide ou solide et  $Y_i$  pour la phase gazeuse.

**L'Analogie Culinaire (La Recette)** Imaginons que vous préparez un mélange de noix. La fraction molaire d'un type de noix (ex : les noix de cajou) correspond au **pourcentage en nombre** de noix de cajou par rapport au nombre total de noix dans le mélange. Peu importe que vous fassiez un petit ou un gros bol, ce pourcentage reste le même. C'est une mesure de la **composition intrinsèque** du mélange.

**Définition Mathématique :** La fraction molaire du constituant  $i$  est définie par la relation :

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j}$$

où :

- $X_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  (sans unité).
- $n_i$  : Quantité de matière du constituant  $i$  (mol).
- $n_{\text{total}}$  : Quantité de matière totale du mélange (mol).
- $N$  : est le nombre total de constituants différents dans le mélange.

**Propriétés Fondamentales :** La fraction molaire possède deux propriétés essentielles :

1. **Comprise entre 0 et 1** : Pour tout constituant,  $0 \leq X_i \leq 1$ .
  - $X_i = 0$  : Le constituant  $i$  est absent du mélange.
  - $X_i = 1$  : Le mélange est un corps pur, constitué uniquement de  $i$ .
2. **Somme égale à 1** : La somme des fractions molaires de tous les constituants d'un mélange est toujours égale à l'unité.

$$\sum_{i=1}^N X_i = X_1 + X_2 + \cdots + X_N = 1$$

Cette propriété est très utile pour vérifier des calculs ou trouver une fraction molaire inconnue.

**Exemple d'Application :** Un mélange gazeux est préparé en mélangeant :

- 3.0 mol de diazote ( $N_2$ )
- 1.0 mol de dioxygène ( $O_2$ )
- 0.5 mol d'argon (Ar)

La quantité de matière totale est :

$$n_{\text{total}} = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{Ar} = 3.0 + 1.0 + 0.5 = 4.5 \text{ mol}$$

Les fractions molaires de chaque gaz sont donc :

$$\begin{cases} X_{N_2} = \frac{3.0}{4.5} \approx 0.667 \\ X_{O_2} = \frac{1.0}{4.5} \approx 0.222 \\ X_{Ar} = \frac{0.5}{4.5} \approx 0.111 \end{cases}$$

On vérifie la propriété fondamentale :

$$X_{N_2} + X_{O_2} + X_{Ar} \approx 0.667 + 0.222 + 0.111 = 1.000$$

**Utilité :** La fraction molaire est cruciale pour décrire les mélanges gazeux (Loi de Dalton), la composition des phases en équilibre et est souvent utilisée en thermodynamique car elle est indépendante de la température et de la pression.

### 1.1.1.6. Les unités des concentrations infimes

Les **ppm** (parties par million) et **ppb** (parties par milliard) sont des unités de mesure utilisées pour exprimer des concentrations extrêmement faibles, là où les unités classiques comme la molarité deviennent imprécises. Elles représentent respectivement une partie de soluté pour un million de parties de solution et une partie de soluté pour un milliard de parties de solution. Ce sont des concentrations en parties par notation (sans dimension), Elles expriment un rapport de proportion plutôt qu'une quantité absolue, Particulièrement utiles pour mesurer

des traces (substances présentes en quantités infinitésimales mais biologiquement actives) Leur importance en santé, on trouve les **ppm** pour les minéraux, électrolytes et les polluants courants, et les **ppb** pour les hormones, médicaments, toxines et les marqueurs biologiques, Ces unités sont essentielles pour comprendre les seuils toxicologiques, les dosages pharmacologiques et les normes environnementales en médecine et pharmacie.

## 1.2. L'Eau, Le Solvant de la Vie

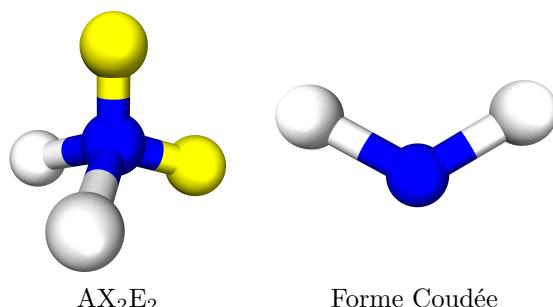
Bienvenue dans l'exploration du solvant le plus extraordinaire de l'univers : l'eau. Si la chimie des solutions est la langue universelle des processus biologiques, l'eau en est l'alphabet. Pour vous, futurs médecins, pharmaciens et dentistes, comprendre l'eau n'est pas une option, c'est une nécessité. Elle constitue 60 à 70% du corps humain, est le milieu de toutes les réactions métaboliques, le vecteur des médicaments, et le composant majeur de la salive et du plasma sanguin. Cette section décortiquera les propriétés uniques de l'eau qui en font le solvant indispensable à la vie et à la pratique biomédicale.

### 1.2.1. Structure Moléculaire et Liaison Hydrogène : Les Fondements

Toutes les propriétés exceptionnelles de l'eau découlent de sa structure moléculaire simple mais géniale.

#### 1.2.1.1. Structure polaire de la molécule d'eau

La molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) présente une géométrie coudée avec un angle de liaison de  $104,5^\circ$ . Formée d'un atome d'oxygène fortement électronégatif (3,44) lié à deux atomes d'hydrogène moins électronégatifs (2,20), cette différence d'électronégativité crée une asymétrie électronique responsable de son caractère polaire. Il en résulte un **dipôle permanent** : la région de l'oxygène porte une charge partielle négative ( $\delta^-$ ), tandis que les hydrogènes portent une charge partielle positive ( $\delta^+$ ).



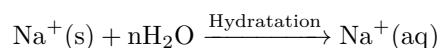
#### Définition

Un **dipôle électrique** est une molécule qui présente une séparation de charges électriques avec un pôle positif et un pôle négatif. Le **moment dipolaire** de l'eau est de 1,85 D, ce qui est élevé comparé à d'autres solvants.

#### 1.2.1.2. Conséquences de la polarité : solubilité et interactions

La polarité confère à l'eau des propriétés solvatantes exceptionnelles :

- **Solvant des composés ioniques** : Les molécules d'eau s'orientent autour des ions grâce aux interactions ion-dipôle.



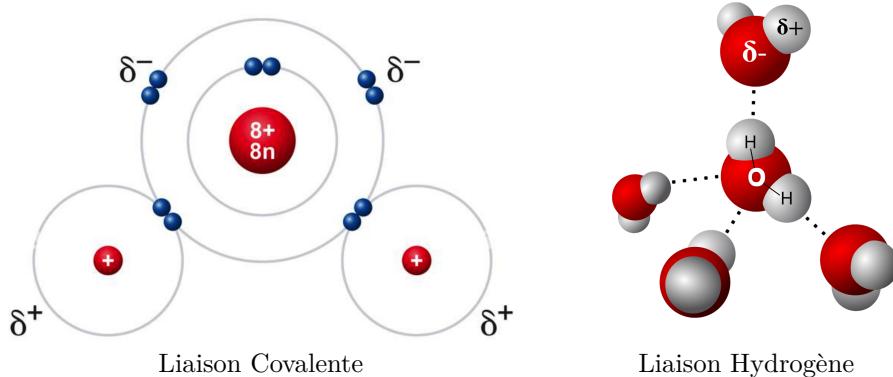
- **Solvant des composés polaires** : Formation de **ponts hydrogène** (pont : type spécifique de liaison hydrogène qui relie deux groupements différents) avec les alcools, cétones, acides, etc.
- **Non-solvant des composés apolaires** : Effet **hydrophobe** qui drive l'assemblage des membranes biologiques.

#### Exemple

Le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) se dissout dans l'eau car l'énergie libérée par l'hydratation des ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) compense l'énergie nécessaire à la destruction du réseau cristallin.

### 1.2.1.3. La Liaison Hydrogène : Le Lien de Vie

Cette polarité permet à une molécule d'eau de former une attraction électrostatique entre l'hydrogène  $\delta^+$  d'une molécule et l'oxygène  $\delta^-$  d'une molécule voisine. C'est la **liaison hydrogène**. Bien que beaucoup plus faible qu'une liaison covalente, la capacité de chaque molécule d'eau à former jusqu'à quatre liaisons hydrogène crée un réseau dynamique et extrêmement cohésif (force cohésive : La force d'attraction mutuelle qui existe entre les molécules d'eau elles-mêmes).



#### Important

**Analogie pour les Biomédicaux :** Imaginez les liaisons hydrogène comme une poignée de main temporaire mais incessante entre des milliards de molécules. C'est cette "poignée de main" qui donne à l'eau sa cohésion et explique pourquoi il faut autant d'énergie pour la chauffer (la fièvre est un combat contre ces liaisons) ou pour l'évaporer (la transpiration refroidit le corps en brisant ces liaisons).

### 1.2.2. Propriétés Physico-chimiques Clés et Leurs implications Biomédicales

Les liaisons hydrogène confèrent à l'eau un ensemble de propriétés uniques.

**Propriété 1 : Capacité Thermique Massique Élevée** : L'eau absorbe une grande quantité de chaleur sans que sa température n'augmente fortement. C'est un **tampon thermique**.

**Implication** : Cela permet au corps humain de maintenir une température constante (environ 37 °C) malgré les variations de l'environnement et la production de chaleur métabolique.

**Propriété 2 : Chaleur Latente de Vaporisation Élevée** : Beaucoup d'énergie est nécessaire pour évaporer l'eau (brisier toutes les liaisons H).

**Implication** : Le mécanisme principal de refroidissement du corps est la transpiration. L'évaporation de la sueur à la surface de la peau consomme une quantité massive de chaleur corporelle.

**Propriété 3 : Tension Superficielle Élevée** : La cohésion entre les molécules d'eau à la surface crée une "peau" résistante.

**Implication** : Ce phénomène est crucial pour le phénomène de **capillarité**, permettant la montée de la sève dans les plantes et, surtout, la **remontée du plasma sanguin** dans les micro-vaisseaux (capillaires) les plus étroits du corps.

**Propriété 4 : Densité Anormale** : L'eau est l'un des seuls composés où le solide (glace) est moins dense que le liquide. La glace flotte.

**Implication** : Cette propriété isolante de la glace permet la vie dans les milieux aquatiques sous les climats froids.

### 1.2.3. L'Eau en Tant que Solvant

L'eau est un solvant remarquablement efficace, ce qui lui vaut le surnom de "solvant universel". Sa polarité est la clé.

#### Dissolution des Composés Ioniques (ex : NaCl - Sel de table)

- Les molécules d'eau polaires s'orientent autour des ions.
- Les oxygènes  $\delta^-$  s'approchent des ions  $\text{Na}^+$ .
- Les hydrogènes  $\delta^+$  s'approchent des ions  $\text{Cl}^-$ .
- L'hydratation** des ions (la formation de cette "sphère" d'eau autour d'eux) affaiblit la force attractive du réseau cristallin et les ions se dispersent. Le sel est dissous.

## Dissolution des Composés Polaires (ex : Glucose, Urée)

Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les groupes polaires de ces molécules (groupes  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $C=O$ ), les entourant et les séparant les unes des autres.

## Dissolution des Gaz (ex : O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)

Les gaz sont faiblement solubles dans l'eau. Leur solubilité dépend de la **pression partielle** (Loi de Henry). C'est fondamental pour :

- **La Respiration** : L'oxygène (O<sub>2</sub>) se dissout dans le plasma sanguin au niveau des alvéoles pulmonaires.
- **L'Équilibre Acido-Basique** : Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) se dissout et réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), un tampon essentiel du sang.

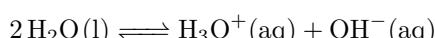
### Exemple

#### Centre d'intérêt en Pharmacie : La Solubilité des Principes Actifs

La capacité d'un médicament à se dissoudre dans l'eau (hydrophilie) ou dans les lipides (lipophilie) est cruciale pour sa **biodisponibilité**. Elle détermine son absorption par le tube digestif, sa distribution dans le sang (milieu aqueux) et son passage à travers les membranes cellulaires (lipophiles). La conception de molécules pharmacologiques vise souvent à trouver un équilibre optimal entre ces deux propriétés.

## 1.2.4. L'Autoprotolyse de l'eau et le pH : Le Milieu est Tout

L'eau pure est bien plus qu'un simple liquide inerte ; elle participe activement à son propre équilibre chimique. Deux molécules d'eau peuvent échanger un proton (H<sup>+</sup>).



Cette réaction est à l'origine des ions **hydronium** (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) et **hydroxyde** (OH<sup>-</sup>). Le produit ionique de l'eau ( $K_e$ ) à 25 °C,  $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ . C'est une constante fondamentale. Dans l'eau pure, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] =  $1 \cdot 10^{-7} M$ . Le milieu est **neutre**.

### 1.2.4.1. Notion de pH et échelle acido-basique

Le **pH** est défini comme le cologarithme décimal de la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- Solution neutre : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] =  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  donc pH = 7,0
- Solution acide : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>] donc pH < 7,0
- Solution basique : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < [OH<sup>-</sup>] donc pH > 7,0

### Important

#### Focus Médecine/Dentaire : L'Homéostasie du pH

Le sang humain maintient un pH incroyablement stable entre **7,35** et **7,45**. Une déviation en dehors de cette fourchette étroite, appelée **acidose** (pH < 7,35) ou **alcalose** (pH > 7,45), peut dénaturer les protéines, perturber les fonctions enzymatiques et être fatale. La salive possède également un système tampon pour neutraliser les acides produits par les bactéries et prévenir la **déminalérisation de l'émail dentaire** (caries).

## 1.2.5. Pourquoi l'eau est-elle le solvant universel de la biologie ?

L'eau dans le corps n'est pas de l'eau pure. C'est une solution complexe d'électrolytes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), de nutriments, de gaz et de macromolécules.

### Osmolarité et Pression Osmotique

Le mouvement de l'eau à travers une membrane semi-perméable (comme une membrane cellulaire) depuis un milieu dilué vers un milieu concentré est **l'osmose**. La force qui drive ce mouvement est la **pression osmotique**.

**Implication Critique** : L'administration de solutions intraveineuses doit être **isotonique** (même osmolarité que le plasma, ex : sérum physiologique à 0,9 % NaCl) pour éviter que les globules rouges n'éclatent (**hémolyse**) dans un milieu hypotonique ou ne se ratatinent (**crénation**) dans un milieu hypertonique.

Plusieurs propriétés cruciales expliquent ce statut unique :

#### Important

- **Capacité solvatante exceptionnelle** : Dissout la majorité des biomolécules (ions, sucres, acides aminés).
- **Stabilité thermique** : Température d'ébullition élevée grâce aux ponts hydrogène.
- **Capacité calorifique élevée** : 4,18 J/(g · K) permet la régulation thermique.
- **Tension superficielle élevée** : Essentielle pour la circulation sanguine et la structure cellulaire.
- **Transparence** : Permet la photosynthèse et la vision.
- **Densité anormale** : La glace flotte, préservant la vie aquatique.

**Table 1.1.** – Propriétés physico-chimiques remarquables de l'eau.

Propriété	Valeur à 25 °C
Moment dipolaire ( $\mu$ )	1,85 D
Constante diélectrique ( $\varepsilon_r$ )	78,5
Produit ionique ( $K_e$ )	$10^{-14}$
pH de l'eau pure	7,0
Capacité calorifique massique	4,18 J/(g · K)

### 1.2.6. Implications biologiques

La polarité de l'eau influence directement la structure et la fonction des biomolécules :

- **Repliement des protéines** : Les parties hydrophobes se regroupent à l'intérieur.
- **Formation des membranes** : Double couche lipidique avec tête polaire vers l'eau.
- **Transport actif** : Gradient ionique à travers les membranes.
- **Reconnaissance moléculaire** : Interactions spécifiques médiées par l'eau.

Pour vous, futurs cliniciens et pharmaciens, comprendre l'eau n'est pas une option académique : c'est maîtriser le milieu dans lequel se déroulent tous les processus que vous étudierez et traiterez. Le sang qui circule dans les veines, les influx nerveux qui parcourent le système nerveux, l'absorption des médicaments que vous prescrirez, la réPLICATION de l'ADN que vous analyserez — tous ces phénomènes ont pour théâtre commun l'eau.

#### Implications cliniques directes

##### Définition

L'**homéostasie hydrique** est l'équilibre dynamique des entrées et sorties d'eau dans l'organisme. Sa perturbation peut entraîner des états pathologiques graves : déshydratation, œdèmes, ou déséquilibres électrolytiques.

##### Exemple

L'administration de solutés physiologiques (0,9 % NaCl) ou glucosés (5 % glucose) en perfusion intraveineuse repose sur une compréhension fine de la pression osmotique et de la compatibilité avec le plasma sanguin.

#### De la biochimie à la thérapeutique

Votre pratique quotidienne sera constamment confrontée à l'importance de l'eau :

- En **pharmacie** : La solubilité d'un principe actif détermine sa formulation galénique et sa biodisponibilité.
- En **médecine** : L'équilibre acido-basique du sang (pH = 7,4) est une constante physiologique vitale.
- En **chirurgie dentaire** : Les propriétés tensioactives des solutions irriguent les canaux dentaires.
- En **biochimie** : Les interactions hydrophobes pilotent la reconnaissance moléculaire anticorps-anticorps.

#### Important

Maîtriser la chimie des solutions aqueuses, c'est acquérir les clés pour comprendre :

- La pharmacocinétique des médicaments
- La physiopathologie des déséquilibres ioniques
- Le mécanisme d'action des agents thérapeutiques
- Les principes des diagnostics biologiques

## 1.2.7. Donc , l'eau

Dans cette section, nous explorerons comment les propriétés moléculaires de l'eau déterminent ses fonctions macroscopiques dans l'organisme. Nous verrons comment un simple angle de liaison de 104,5° au sein de la molécule H<sub>2</sub>O influence le transport membranaire, la distribution médicamenteuse, et l'équilibre physiologique.

**Plongez dans l'exploration de ce solvant extraordinaire**, non pas comme une simple substance chimique, mais comme la matrice active de tous les processus vitaux que vous serez amenés à soigner. L'eau, par sa structure dipolaire et sa capacité à former des liaisons hydrogène, est bien plus qu'un simple solvant inerte. Elle est un acteur chimique dynamique, un régulateur thermique, un transporteur et un tampon essentiel. Maîtriser sa chimie, c'est comprendre le milieu dans lequel se déroulent toutes les réactions du corps humain, depuis l'action d'un enzyme jusqu'à l'effet d'un médicament. Cette connaissance est le fondement sur lequel nous construirons les concepts d'équilibres acido-basiques, de tampons physiologiques et de solubilité, piliers de votre pratique future.

### Vrai ou Faux ?

"L'eau pure est un mauvais conducteur de l'électricité. **Vrai.** C'est la présence d'ions (électrolytes) qui conduit le courant. L'eau pure, très faiblement ionisée, est isolante.

### Chiffre Clé

Le corps humain d'un adulte contient environ **42 litres** d'eau, soit **60 %** de sa masse, pour un poids moyen de 70 kg.

## 1.3. Les Réactions en Solution - Constantes d'Équilibre

### 1.3.1. Principe de Le Chatelier

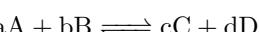
#### Définition

Le **principe de Le Chatelier** (1884) énonce que :

Lorsqu'un système à l'équilibre est soumis à une perturbation (changement de concentration, température, ou pression), il évolue de manière à s'opposer partiellement à cette perturbation et à rétablir un nouvel état d'équilibre.

#### 1.3.1.1. Perturbations et réponses du système

##### 1.3.1.1.1. Changement de concentration



- **Ajout de réactif** : L'équilibre se déplace dans le sens **direct** ( $\rightarrow$ ) pour consommer le réactif ajouté
- **Retrait de produit** : L'équilibre se déplace dans le sens **direct** ( $\rightarrow$ ) pour reformer le produit retiré
- **Ajout de produit** : L'équilibre se déplace dans le sens **inverse** ( $\leftarrow$ ) pour consommer le produit ajouté
- **Retrait de réactif** : L'équilibre se déplace dans le sens **inverse** ( $\leftarrow$ ) pour reformer le réactif retiré

##### 1.3.1.1.2. Changement de température

- **Réaction endothermique** ( $\Delta H > 0$ ) : Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace vers la formation des produits.
- **Réaction exothermique** ( $\Delta H < 0$ ) : Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace vers la formation des réactifs.

##### 1.3.1.1.3. Changement de pression (pour les gaz)

- Quand on augmente la pression : Le système cherche à diminuer cette pression. Pour cela, il déplace l'équilibre vers le côté de la réaction qui contient le moins de molécules de gaz (moins de volume donc moins de pression).
- Quand on diminue la pression : Le système cherche à l'augmenter. L'équilibre se déplace alors vers le côté qui contient le plus de molécules de gaz (plus de volume donc plus de pression).

### Exemple

Synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch) :

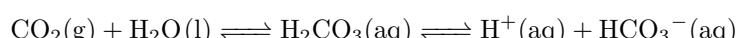


Côté gauche : 1 + 3 = 4 moles de gaz, Côté droit : 2 moles de gaz

- **Augmentation de pression** : Déplacement dans le sens de 4 moles gaz vers 2 moles gaz
- **Diminution de pression** : Déplacement dans le sens 2 moles gaz vers 4 moles gaz
- **Ajout de N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>** : Déplacement vers 2 moles de gaz

### 1.3.1.2. Application : hyperventilation et alcalose respiratoire

L'équilibre acido-basique sanguin est gouverné par le système tampon bicarbonate/CO<sub>2</sub> :

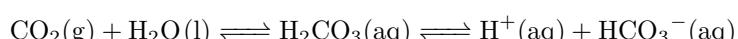


#### Important

**Hyperventilation** : Ventilation pulmonaire excessive entraînant une élimination accrue de CO<sub>2</sub>.

#### 1.3.1.2.1. Mécanisme physiopathologique :

- a) **Perturbation** : Élimination excessive de CO<sub>2</sub> par hyperventilation
- b) **Application de Le Chatelier** :



- c) **Déplacement d'équilibre** : ← (sens inverse) pour compenser la perte de CO<sub>2</sub>

- d) **Conséquence** :

- Diminution de [H<sup>+</sup>] **Augmentation du pH sanguin**
- Diminution de [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] et [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]

- e) **Diagnostic** : Alcalose respiratoire (pH > 7,45, pCO<sub>2</sub> < 35 mmHg)

#### Exemple

**Causes d'hyperventilation** :

- Anxiété, attaque de panique
- Douleur intense
- Hypoxie (altitude)
- Sepsis, encéphalopathie
- Surdosage en salicylés (aspirine)

#### 1.3.1.2.2. Compensation métabolique

 : L'organisme compense l'alcalose respiratoire par :

- Excrétion rénale de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Rétention d'ions H<sup>+</sup>
- Diminution de la réabsorption des bicarbonates

#### Important

**Signes cliniques** de l'alcalose respiratoire :

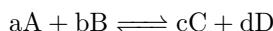
- Paresthésies (picotements) péri-orales et des extrémités
- Tétanie, spasmes carpopédaux
- Vertiges, confusion
- Palpitations, douleur thoracique

### 1.3.1.3. Les Réactions en Solution - Constantes d'Équilibre

En biochimie et en physiologie, de nombreuses réactions chimiques se déroulent en solution aqueuse (dans l'eau, qui est le milieu biologique par excellence). Ces réactions ne vont pas toujours jusqu'à épuisement des réactifs : elles atteignent souvent un équilibre dynamique, où la vitesse de la réaction directe égale la vitesse de la réaction inverse. Exemple biologique :

- La liaison de l'oxygène (O<sub>2</sub>) à l'hémoglobine est un équilibre.

- Les réactions enzymatiques (Michaelis-Menten) dépendent aussi de constantes d'équilibre.
  - Les tampons biologiques (système bicarbonate  $\text{CO}_2$ ) reposent sur ce concept.
- Pour une réaction générale à l'équilibre :



- A et B : réactifs
- C et D : produits
- a, b, c, d : coefficients stoechiométriques

### Définition

La **constante d'équilibre K** (les concentrations sont exprimées en mol/L à l'équilibre) :

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

- $K > 1$  : Équilibre favorise les **produits**
- $K \approx 1$  : Concentrations comparables de réactifs et produits
- $K < 1$  : Équilibre favorise les **réactifs**

#### 1.3.1.4. Sens physique de la constante d'équilibre

**Relation avec l'énergie libre de Gibbs** :

### Définition

La constante d'équilibre est reliée à la variation d'énergie libre standard  $\Delta G^\circ$  par :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

où :

- R : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )
- T : Température en Kelvin
- K : Constante d'équilibre

- $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow K > 1$  : Réaction **exergonique** – libération d'énergie ;
- $\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow K = 1$  : État d'équilibre ;
- $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow K < 1$  : Réaction **endergonique** – absorption d'énergie.

### Interprétation thermodynamique

**Table 1.2.** – Interprétation qualitative de la constante d'équilibre.

Valeur de K	Position équilibre	Tendance réactionnelle
$K > 10^3$	Fortement déplacé (à droite)	Réaction quasi complète
$10^{-3} < K < 10^3$	Équilibre	Réaction partielle
$K < 10^{-3}$	Fortement déplacé (à gauche)	Réaction très limitée

#### 1.3.1.5. Applications médicales des constantes d'équilibre

**Constante de dissociation acide ( $K_a$ )**

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

- **pH sanguin** : Le système tampon  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  maintient le pH à 7,4. Son efficacité vient du fait que le pKa de ce couple (environ 6,1) est proche du pH physiologique, ce qui lui permet de neutraliser aussi bien les acides que les bases ajoutés.
- **Pharmacologie** : Le pKa d'un médicament détermine sa capacité à traverser les membranes biologiques. La forme non ionisée (lipophile) passe facilement, contrairement à la forme ionisée (hydrophile). Selon le pH local (estomac, sang), la proportion de ces formes change, influençant l'absorption et la distribution du médicament.
- **Enzymologie** : L'activité de nombreuses enzymes est optimale à un pH spécifique, lié à l'état d'ionisation des acides aminés de leur site actif.

### 1.3.1.6. Constante de solubilité ( $K_s$ )

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

#### Exemple

**Lithiasse rénale :** La formation de calculs de phosphate de calcium ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) survient lorsque les concentrations en ions dans l'urine augmentent. Le produit ionique  $[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$  dépasse alors la constante de solubilité  $K_s$ . Selon le principe de Le Chatelier, la réaction est déplacée vers la droite, provoquant la précipitation des cristaux solides.

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^5/\text{L}^5$$

### Constantes de formation des complexes ( $K_f$ )

- **Chélation :** Traitement des intoxications métalliques. Des molécules comme l'EDTA forment des complexes très stables ( $K_f$  élevé) avec des ions toxiques (plomb, mercure), les rendant solubles et éliminables par les reins.
- **Transport de l'oxygène :** L'oxygène se lie de manière réversible au centre fer de l'hème dans l'hémoglobine, un exemple de complexation essentielle à la vie.
- **Enzymes métalloprotéiques :** Des ions métalliques ( $\text{Zn}_2^+$ ,  $\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$ ) sont des cofacteurs indispensables au site actif de nombreuses enzymes, leur permettant de catalyser les réactions.

#### Important

##### Importance clinique :

- **Diagnostic :** Les dosages biologiques (gaz du sang, ionogramme sanguin) exploitent directement ces principes d'équilibre pour évaluer l'état d'un patient.
- **Traitements :** La compréhension de ces équilibres guide le choix des médicaments et l'optimisation des posologies pour atteindre la concentration efficace au bon endroit.
- **Prévention :** Comprendre la formation des calculs ou les précipitations pathologiques permet de mettre en place des stratégies préventives (hydratation, régime alimentaire).

Le principe de Le Chatelier et les constantes d'équilibre ne sont pas des concepts abstraits. Ils sont les fondements de la physiologie et de la pharmacologie. Leur maîtrise est essentielle pour :

- Comprendre la régulation acido-basique et ses perturbations (acidose, alcalose).
- Prévoir le comportement d'un médicament dans l'organisme.
- Interpréter un bilan biologique de manière critique.

Ces concepts sont des outils quotidiens de votre future pratique clinique.

## Chapitre 2.

### L'équilibre acido-basique

#### 2.1. Les réactions acido-basiques

Il existe des acides et des bases couramment utilisés, par exemple l'aspirine c'est de l'acide acétylsalicylique et le lait de magnésie est de l'hydroxyde de magnésium (une base). En plus de constituer les substances de base de nombreux produits médicinaux et domestiques, les acides et les bases jouent un rôle important dans certains procédés industriels et sont essentiels au bon fonctionnement des organismes vivants. Avant d'étudier les réactions acido-basiques, il faut d'abord comprendre leur nature.

##### 2.1.1. Les propriétés générales des acides et des bases

###### Définition Empirique et Historique

- **Acide** : Les acides ont un goût aigre (latin **acidus**), piquant ; par exemple, le vinaigre doit son goût à l'acide acétique, et les citrons et les autres agrumes doivent le leur à l'acide citrique, qui provoque la transition chromique (changement de couleur) du tournesol du bleu au rouge, réagit avec les métaux en dégageant du dihydrogène, et neutralise les bases.
- **Base** : Substance de saveur **amère**, gluante au toucher (savonneuse), qui provoque la transition chromique du tournesol du rouge au bleu., et neutralise les acides.

L'acide par définition c'est une substance (moléculaire ou ionique, organique ou inorganique) qui s'ionise dans l'eau pour donner des ions  $H^+$ , et une base comme une substance qui s'ionise dans l'eau pour donner des ions  $OH^-$ . C'est le chimiste suédois **Svante Arrhenius** qui, à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, formula ces définitions dans le but de classer des substances dont les propriétés en solution aqueuse étaient bien connues. A nos jours il y a trois définitions :

###### Définition Selon la théorie d'Arrhenius (1884) avec prix Nobel en 1903

- **Acide** Substance qui libère des ions  $H^+$  en solution aqueuse :  
 $HA \longrightarrow H^+ + A^-$
- **Base** Substance qui libère des ions  $OH^-$  en solution aqueuse :  
 $BOH \longrightarrow B^+ + OH^-$
- **Neutralisation** :  $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$  ( $\Delta H = -57,1 \text{ kJ/mol}$ )
- Exemple :  $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$  ;  $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$



Svante Arrhenius

###### Avantages :

- Première définition simple et intuitive.
- Efficace pour expliquer l'acidité et la basicité en chimie aqueuse (biochimie clinique).

###### Limitations :

- Limitée aux solutions aqueuses.
- Ne prend pas en compte les réactions acide-base sans  $H^+$  ou  $OH^-$
- N'explique pas la basicité de  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$ , etc.
- Ignore le rôle du solvant dans la dissociation

### Définition Selon la théorie de Brønsted & Lowry (1923)

- **Acide** : Espèce capable de céder un ou plusieurs ions ( $H^+$ ) en solution aqueuse :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
- **Base** : Espèce capable de capter un ou plusieurs ions ( $H^+$ ) en solution aqueuse :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
- **Couple acide/base conjugué** : Acide  $\rightleftharpoons$  Base +  $H^+$
- Exemple :  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ .



Brønsted & Lowry

En 1923, **Johannes Brønsted**, un chimiste danois, et **Thomas Martin Lowry**, un chimiste anglais, proposeront de manière indépendante des définitions élargies qui décrivaient un acide comme un donneur de protons ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ) et une base comme un accepteur de protons. On appelle maintenant les substances qui réagissent de cette façon des acides de **Brønsted-Lowry** et des bases de **Brønsted-Lowry**. Il est à noter que ces définitions ne nécessitent pas que les acides ou les bases soient en solution aqueuse.

#### Avantages :

- Généralisable à tout solvant protique (il est capable de donner un proton).
- Explique la basicité des amines, anions, etc.
- Introduction du concept d'**ampholyte**
- Définition plus générale, indépendante du solvant.
- Introduit la notion de couples acide-base conjugués (très utile en biologie).

#### Limitations :

- Reste limitée aux transferts de protons.
- Ne décrit pas les réactions acide-base sans hydrogène.

**Couple acido-Basique** : Le concept de couple acide-base conjugués émerge directement de la définition de Brønsted-Lowry. Il décrit la relation réciproque entre un acide et la base formée lorsqu'il perd un proton, ou entre une base et l'acide formé lorsqu'elle gagne un proton. Chaque acide génère ainsi sa base conjuguée, et chaque base son acide conjugué, créant des paires indissociables comme  $HCl/Cl^-$ ,  $H_3O^+/H_2O$  ou  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ . Cette relation duale structure toute la réactivité acide-base.

### Définition Selon la théorie de Lewis (1924)

- **Acide** : Espèce accepteur de **paire d'électrons** (déiciente en électrons)
- **Base** : Espèce donneur de **paire d'électrons** (riche en électrons)
- **Liaison coordinative** : Formation d'un adduit par partage de la paire électronique
- **Acide** : Espèce capable d'accepter une paire d'électrons.
- **Base** : Espèce capable de donner une paire d'électrons.
- Exemple :  $\square BF_3 + :NH_3 \longrightarrow F_3B-NH_3$



Gilbert Newton Lewis

Pour le chimiste américain **Gilbert Newton Lewis**, une base de Lewis est une substance qui peut donner un doublet d'électrons, et un acide de Lewis est une substance qui peut recevoir un doublet d'électrons. Par exemple, dans la protonation de l'ammoniac,  $NH_3$  agit comme une base de Lewis en acceptant ce doublet. Une réaction acido-basique de Lewis est donc une réaction dans laquelle il y a transfert d'un doublet d'électrons d'une espèce à une autre. Une telle réaction ne produit pas nécessairement de sel ni d'eau. Ce qui rend la définition de Lewis importante, c'est qu'elle est beaucoup plus générale que celles données par ses prédécesseurs, elle inclut dans les réactions acido-basiques beaucoup de réactions dont l'acide n'est pas un acide de Brønsted-Lowry. Soit, par exemple, la réaction entre le trifluorure de bore ( $BF_3$ ) et l'ammoniac  $NH_3$ . L'atome de B dans  $BF_3$  est à l'état d'hybridation  $sp^2$ . L'orbitale  $2p$  non hybridée et inoccupée reçoit le doublet d'électrons de  $NH_3$ . Ainsi,  $BF_3$  agit comme un acide selon la définition de Lewis, même s'il ne contient aucun proton ionisable. Il faut noter qu'une liaison covalente de coordinence s'est formée entre les atomes de B et de N.

### Avantages :

- Très générale : inclut toutes les réactions où il y a transfert d'électrons.
- Explique la formation de complexes, utile en bio-inorganique et enzymologie.

### Limitations :

- Plus abstraite et moins intuitive.
- Ne met pas en avant la notion de proton, pourtant centrale en physiologie.

### Exemples :

- **Acides de Lewis** : AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, Fe<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup>, carbocations
- **Bases de Lewis** : NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, amines, anions
- **Application** : Catalyse acide, complexes métalliques, réactions organiques

### Attention

Bien que la définition simplifiée parle de "donneur de H<sup>+</sup>", il est crucial de comprendre que le proton H<sup>+</sup> n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse. Il est immédiatement hydraté par les molécules d'eau pour former l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La notation "H<sup>+</sup>" est une convention et une simplification d'écriture, mais l'espèce chimique réellement présente et active c'est l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

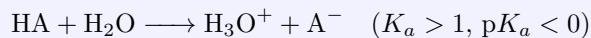
**Pourquoi H<sup>+</sup> n'existe pas seul ?** Un proton (H<sup>+</sup>) est extrêmement petit et possède une très forte densité de charge positive. Il serait immédiatement attiré par les doublets non liants des molécules d'eau, qui sont polaires.

## 2.2. Principe de Classification des Acides et des Bases

### 2.2.1. Classification Selon la Force

#### Définition Acides Forts

Un **acide fort** est un acide qui se dissocie complètement en solution aqueuse :



#### Caractéristiques :

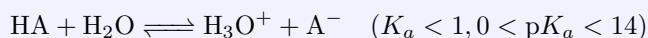
- Dissociation quantitative (>99%)
- Conductivité électrique élevée
- pH faible même à faible concentration
- Réaction exothermique avec l'eau

#### Exemples courants :

- **Acides minéraux** : HCl (chlorhydrique), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfurique), HNO<sub>3</sub> (nitrique), HClO<sub>4</sub> (perchlorique)
- **Acides halogénés** : HCl, HBr, HI (pK<sub>a</sub> < 0)
- **Superacides** : HSO<sub>3</sub>F (acide fluorosulfurique), CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (acide triflique)

#### Définition Acides Faibles

Un **acide faible** est un acide qui ne se dissocie que partiellement en solution aqueuse, établissant un équilibre :



#### Caractéristiques :

- Dissociation partielle (1-10%)
- Équilibre dynamique réversible
- Conductivité modérée
- Solutions tampons possibles

#### Exemples courants :

- **Acides carboxyliques** : CH<sub>3</sub>COOH (acétique, pK<sub>a</sub>=4,8), HCOOH (formique, pK<sub>a</sub>=3,8)
- **Acides minéraux faibles** : H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonique), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (phosphorique)
- **Phénols** : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (phénol, pK<sub>a</sub>=10,0)
- **Acides aminés** : Forme zwitterionique

### Définition Bases Fortes

Une **base forte** est une base qui s'hydrolyse complètement en solution aqueuse :



**Caractéristiques :**

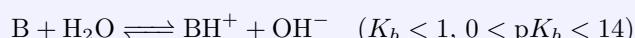
- Hydrolyse quantitative
- pH élevé même à faible concentration
- Hydroxydes métalliques solubles
- Réaction souvent exothermique

**Exemples courants :**

- **Hydroxydes alcalins** : NaOH, KOH, LiOH
- **Hydroxydes alcalino-terreux** : Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>
- **Oxydes basiques** : Na<sub>2</sub>O, CaO (avec hydrolyse)

### Définition Bases Faibles

Une **base faible** est une base qui ne s'hydrolyse que partiellement en solution aqueuse :



**Caractéristiques :**

- Hydrolyse partielle
- Équilibre dynamique
- pH modérément basique
- Capacité tampon

**Exemples courants :**

- **Amines** : NH<sub>3</sub> (ammoniac), CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (méthylamine)
- **Anions** : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
- **Hétérocycles azotés** : Pyridine, imidazole

## 2.2.2. Classification Selon la Nature Chimique

**Table 2.1.** — Classification des acides et bases selon leur nature chimique.

Type	Exemples caractéristiques	Propriétés
Acides minéraux	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	Forts, corrosifs, hydrosolubles
Acides organiques	CH <sub>3</sub> COOH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	Faibles, souvent solubles
Acides carboxyliques	R-COOH	pK <sub>a</sub> ≈ 4-5, dimérisation
Phénols	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH, catéchols	pK <sub>a</sub> ≈ 10, chromophores
Thiols	R-SH, glutathion	pK <sub>a</sub> ≈ 8-9, nucléophiles
Bases minérales	NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub>	Fortes, hygroscopiques
Amines aliphatiques	NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub>	Faibles, odeur caractéristique
Amines aromatiques	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , aniline	Moins basiques, toxiques
Hétérocycles	Pyridine, purines	Basicité variable

## 2.2.3. Classification Selon le Nombre de Protons

### Définition Acides Monoprotiques (monoacides)

**Acide monoprotique** : Acide capable de céder un seul proton.



**Exemples** : HCl, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCN

### Définition Acides Polyprotiques (polyacides)

**Acide polyprotique** : Acide capable de céder plusieurs protons successivement.



Chaque étape est caractérisée par une constante d'acidité propre ( $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ , ...), avec généralement  $K_{a1} > K_{a2} > \dots$

#### Exemples :

- **Diacides** :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$
- **Triacides** :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , acide citrique
- **Tétracides** :  $\text{H}_4\text{EDTA}$ , acide éthylènediaminetétraacétique

#### Particularités :

- Constantes d'acidité décroissantes :  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$
- Zones de tamponnement multiples
- Courbes de titrage complexes

### 2.2.4. Applications des Différentes Classes

**Table 2.2.** — Applications et précautions selon le type d'acide ou base.

Type	Applications	Précautions
<b>Acides forts</b>	Décapage métaux, synthèse	Corrosifs, brûlures
<b>Acides faibles</b>	Conservation alimentaire, pharmacie	Irritants
<b>Bases fortes</b>	Savons, dégraissants, pH élevé	Caustiques, hydrolyse
<b>Bases faibles</b>	Médicaments, tampons physiologiques	Toxicité variable
<b>Acides organiques</b>	Additifs alimentaires, cosmétiques	Allergènes potentiels
<b>Acides minéraux</b>	Industrie chimique, batteries	Manipulation dangereuse

La classification des acides et bases n'est pas rigide mais représente un continuum de propriétés chimiques et physiques. La compréhension de ces principes de classification est essentielle pour prédire le comportement chimique, les applications potentielles et les précautions de manipulation.

**Table 2.3.** — Classification des acides et des bases conjuguées en fonction du pKa

pKa	Force de l'acide	Force de la base conjuguée	Exemples d'acides	Exemples de bases
< -1,7	Acide fort	Base ultra-faible	$\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$
-1,7 à 4	Acide modéré	Base très faible	$\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$
4 à 9	Acide faible	Base faible	$\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{NH}_3$
9 à 16	Acide très faible	Base forte	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{OH}^-$ , $\text{CH}_3\text{O}^-$
> 16	Acide ultra-faible	Base très forte	$\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$	$\text{CH}_3^-$ , $\text{NH}_2^-$

#### Attention

##### À retenir :

- Un pKa plus **petit** signifie un acide plus **fort** (il libère plus facilement  $\text{H}^+$ )
- Un pKa plus **grand** signifie une base conjuguée plus **forte** (elle capte plus facilement  $\text{H}^+$ )
- Pour les hydracides d'un même groupe : en descendant dans le tableau périodique, l'acidité **augmente**
- À période donnée : plus l'atome lié à H est **électronégatif**, plus l'acidité **augmente**

Le classement par pKa n'est pas arbitraire. Il est une mesure quantitative directe et universelle de la force acide, dérivée d'une constante d'équilibre thermodynamique ( $K_a$ ). Il permet de prédire le sens et l'étendue des réactions acide-base, ce qui en fait l'outil le plus puissant et le plus utilisé pour classer et comprendre le comportement des acides et des bases.

**Table 2.4.** — Classification des acides et bases selon leur force.

Type	Caractéristiques	Exemples Biologiques
Acides forts	Dissociation complète $K_a > 10^3$ , $pK_a < 0$	HCl (estomac), $\text{H}_2\text{SO}_4$
Acides faibles	Équilibre de dissociation $K_a = 10^{-2}$ à $10^{-10}$	Acides carboxyliques, $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_4^+$
Acides très faibles	Dissociation négligeable $K_a < 10^{-10}$	Alcanes, aromatiques
Bases fortes	Hydrolyse complète	$\text{OH}^-$ , $\text{NH}_2^-$
Bases faibles	Équilibre de protonation	Amines, anions carboxylates

## 2.2.5. Ampholyte et Zwitterions

### Définition

Un **ampholyte** est une espèce capable de se comporter comme un acide et une base. Un **zwitterion** est une molécule électriquement neutre mais portant des charges formelles positives et négatives.

### Exemples biologiques cruciaux :

- Eau :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  ( $K_e = 10^{-14}$ )
- Ion bicarbonate :  $\text{HCO}_3^-$  (un amphotère : base vis-à-vis de  $\text{H}^+$ , acide vis-à-vis de  $\text{OH}^-$ )
- Acides aminés : Forme zwitterionique à pH physiologique.  
exemple : sur Formation du zwitterion :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$
- Protéines : Groupes ionisables multiples créant un comportement amphotère

## 2.2.6. Constantes d'Acidité $K_a$ et $pK_a$ : Signification Physico-Chimique

### 2.2.7. Définition Rigoureuse de $K_a$

Pour la réaction :  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

### Définition

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad (\text{Activités})$$

$$\approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Concentrations diluées})$$

La constante **thermodynamique**  $K_a$  dépend de la température :

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

## 2.2.8. Échelle $pK_a$ et Relations Utiles

### Définition

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log_{10} K_a \\ K_a &= 10^{-pK_a} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_a = 2.303RT \cdot pK_a \end{aligned}$$

- $\Delta G^\circ$  variation d'énergie libre standard de dissociation
- Relation linéaire entre  $pK_a$  et  $\Delta G^\circ$  à température constante
- $pK_a = \text{pH}$  lorsque  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$  (d'après Henderson-Hasselbalch)

### 2.2.8.1. Force Acide-Base et Structure Moléculaire

**Table 2.5.** – Effets électroniques et structuraux sur la force acide.

Effet	Impact sur $pK_a$	Exemple Biologique
Effet inductif groupe attracteur (-I)	$\downarrow pK_a$ (acide plus fort)	Acide trifluoroacétique ( $pK_a = 0,5$ ) par rapport à l'acide acétique (4,76). Les groupes F <sup>-</sup> attirent les électrons et stabilisent l'anion.
Effet inductif groupe donneur (+I)	$\uparrow pK_a$ (acide plus faible)	Acide acétique (4,76) par rapport à propanoïque (4,87). Le groupe méthyle donne des électrons, affaiblissant l'acide.
Mésomérie	Stabilisation de l'anion $\downarrow pK_a$	Phénols ( $pK_a \approx 10$ ) par rapport aux alcools ( $pK_a \approx 16$ ). La délocalisation de la charge sur le cycle aromatique stabilise l'anion.
Solvatation	Meilleure solvatation de l'anion $\downarrow pK_a$	Anions carboxylates ( $RCOO^-$ ) sont mieux solvatés par l'eau que les ions phénolate ( $PhO^-$ ).

## 2.2.9. $pK_a$ des Groupes Fonctionnels Biomoléculaires

### 2.2.9.1. Tableau Complet des $pK_a$ Biologiquement Pertinents

Table 2.6. –  $pK_a$  des groupes fonctionnels en contexte biologique avec variations physiologiques.

Groupe fonctionnel	Structure	$pK_a$	$\Delta pK_a$	Contexte Biologique
Carboxylique	–COOH	3.5-4.5	± 1.0	Acides aminés, acides gras
Ammonium aliphatique	–NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9.0-10.5	± 1.5	Lysine, neurotransmetteurs
Ammonium aromatique	–NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.5-5.5	± 0.5	Histidine, tryptophane
Phosphate ( $pK_1$ )	–OPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	1.5-2.5	± 0.5	ATP, ADN, phospholipides
Phosphate ( $pK_2$ )	–OPO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	6.5-7.5	± 0.5	Système tampon cellulaire
Phénol	–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	9.5-10.5	± 1.0	Tyrosine, hormones
Imidazole	–C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	6.0-7.0	± 1.0	Histidine, sites catalytiques
Thiol	–SH	8.0-9.0	± 1.0	Cystéine, glutathion
Guanidinium	–NH–C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.0-13.0	± 0.5	Arginine, créatine
Hydroxyle aliphatique	–OH	15.0-16.0	± 1.0	Sérine, thréonine

### 2.2.9.2. Facteurs Modifiant les $pK_a$ en Milieu Biologique :

- **Environnement hydrophobe** : Il déstabilise les espèces chargées, ce qui se traduit par une augmentation du  $pK_a$  des groupes basiques et une diminution du  $pK_a$  des groupes acides.
- **Interactions électrostatiques** : La proximité d'une charge positive stabilise les anions (diminue le  $pK_a$  d'un acide), tandis qu'une charge négative a l'effet inverse.
- **Effet de micro-environnement** : La composition chimique spécifique d'un site actif enzymatique peut considérablement déplacer le  $pK_a$  d'un résidu pour optimiser la catalyse.
- **Modifications post-traductionnelles** : L'ajout de groupes fonctionnels (comme un phosphate ou un acétyle) modifie la charge et l'environnement d'un résidu, altérant ainsi son  $pK_a$ .

#### Exemple

Histidine dans l'hémoglobine :

- $pK_a$  normal : 6.0
- $pK_a$  dans l'environnement hydrophobe : 7.1
- Crucial pour l'effet Bohr (fixation/rélargage de l'O<sub>2</sub>)

## 2.2.10. Applications Biomédicales des Concepts Acide-Base

### 2.2.10.1. Pharmacocinétique et Distribution des Médicaments

#### Important

Équation de Henderson–Hasselbalch : relie le pH du milieu et le  $pK_a$  du médicament pour estimer la proportion de formes ionisée et non-ionisée (donc la diffusion).

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

**Lecture rapide** : à pH =  $pK_a$ , les deux formes sont en proportions  $\approx 50/50$ ; un écart de 1 unité de pH correspond à un ratio  $\approx 10 : 1$ .

- **Forme non ionisée** (neutre) : Sa **liposolubilité** plus élevée **favorise son passage** à travers les membranes biologiques.
- **Forme ionisée** (chargée) : Sa forte **hydrosolubilité entrave sa diffusion** à travers les membranes et **favorise son élimination** par voie rénale.
- **Piégeage par l'effet de pH (distribution pH-dépendante)** : Les acides faibles s'accumulent dans les compartiments **basiques** (où ils sont déprotonés et chargés), et les bases faibles dans les compartiments **acides** (où elles sont protonées et chargées), car leur forme ionisée diffuse difficilement à travers les membranes.

## 2.2.11. Tableau des Médicaments et leurs $pK_a$ Critiques

**Table 2.7.** – Valeurs de pKa de médicaments et conséquences en pratique clinique.

Médicament	Classe	$pK_a$	Conséquence Pharmacologique	Implication Clinique
Aspirine	AINS	3.5	Absorption gastrique	Prise avec aliments
Warfarine	Anticoagulant	5.0	Liaison protéique >99%	Interactions médicamenteuses
Lidocaïne	Anesthésique	7.9	Activité pH-dépendante	↓ efficacité en milieu acide
Morphine	Analgésique	8.0, 9.9	Distribution CNS	Monitoring respiratoire
Amoxicilline	Antibiotique	2.4, 7.4, 9.6	Absorption intestinale	Prise hors repas
Oméprazole	IPP	4.0, 8.7	Activation acide	Gélule gastro-résistante
Propranolol	$\beta$ -bloquant	9.5	Trapping cérébral	Effets CNS
Furosémide	Diurétique	3.9, 7.5	Sécrétion tubulaire	Efficacité rénale

## 2.2.12. Physiologie Acido-Basique

- **Sang artériel** : pH =  $7.40 \pm 0.05$  ( $[\text{H}^+] = 40 \text{ nM}$ )
- **Systèmes tampons** : Bicarbonate, hémoglobine, protéines, phosphates
- **Régulation rénale** : Réabsorption de  $\text{HCO}_3^-$ , excretion de  $\text{H}^+$
- **Compensation respiratoire** : Modulation de  $\text{pCO}_2$

### 2.2.12.1. Diagnostic des Troubles Acido-Basiques

**Table 2.8.** – Paramètres du bilan acido-basique en clinique.

Paramètre	Valeur Normale	Signification Clinique
pH artériel	7.35-7.45	Acidose <7.35, Alcalose >7.45
$\text{pCO}_2$	35-45 mmHg	Composante respiratoire
$\text{HCO}_3^-$	22-26 mM	Composante métabolique
Anion gap	8-16 mEq/L	Acidose métabolique
Excès de base	-2 à +2	Déviation métabolique

La compréhension approfondie des concepts acide-base selon Brønsted-Lowry et la maîtrise des valeurs de  $pK_a$  constituent un pilier fondamental pour :

- La conception rationnelle de médicaments
- L'interprétation des mécanismes enzymatiques
- Le diagnostic des déséquilibres physiologiques

— ération Le développement de nouvelles thérapies

Cette connaissance transcende la simple chimie théorique pour devenir un outil indispensable dans la pratique médicale et pharmaceutique moderne.

### 2.2.13. le potentiel d'Hydrogène (pH) ou Le degré d'acidité

Puisque les concentrations d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  en solutions aqueuses sont habituellement des valeurs très petites et peu commodes dans les calculs, le biochimiste danois Søren Sørensen proposa, en 1909, une grandeur plus pratique appelée **pH**. Le pH (potentiel d'hydrogène) d'une solution est le logarithme négatif de la concentration d'ions hydronium (en moles par litre) :

À retenir

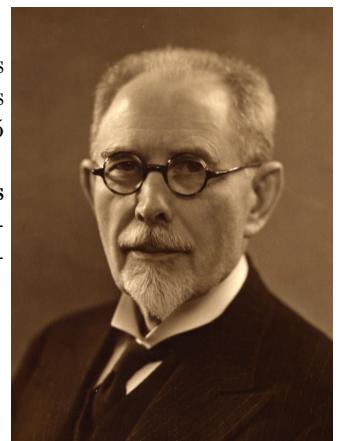
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.1)$$

Cette équation n'est qu'un outil qui nous permet de fournir des nombres commodes pour les calculs, le potentiel d'hydrogène nous aide à traduire la concentration d'ions hydronium, on peut alors déterminer si les solutions sont acides ou basiques, à 25 °C :

**Remarque :** Les calculs de pH avec des concentrations sont des **approximations** qui supposent un comportement idéal des solutions. En réalité, les interactions moléculaires (paires d'ions, etc...) font que les concentrations réelles diffèrent des concentrations calculées.

**Solution rigoureuse :**

- Utiliser l'**activité** (a) plutôt que la concentration [ ]
- $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  (définition exacte)
- $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$  seulement pour les solutions idéales



Søren Peter Sørensen

**Remarque :**

Les calculs avec les concentrations sont des approximations qui donnent une idée du phénomène, mais pas la valeur exacte du pH mesuré. On travaille avec des modèles simplifiés, mais la réalité chimique est plus complexe.

#### Attention

Pour déterminer le pH d'une solution acido-basique de manière rigoureuse, on s'appuie systématiquement sur **deux principes fondamentaux** qui ne sont autres que les lois de conservation appliquées au contexte spécifique des équilibres ioniques :

- **Le bilan de matière du couple acido-basique** est l'application directe du **principe de conservation de la matière** au couple  $\text{HA}/\text{A}^-$ . Il stipule que toute la quantité d'acide introduite initialement dans la solution doit se retrouver, à tout instant, soit sous sa forme acide HA, soit sous sa forme basique conjuguée  $\text{A}^-$ . Mathématiquement, pour une concentration initiale  $C_0$  de l'acide HA, cela s'écrit :

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

Cette équation exprime que les espèces HA et  $\text{A}^-$  sont les deux réservoirs d'un même atome de stock.

- **Le bilan d'électroneutralité** est la traduction chimique du **principe de conservation de la charge**. Une solution aqueuse, dans son ensemble, est toujours électriquement neutre. La somme des charges positives portées par tous les cations doit donc être égale à la somme des charges négatives portées par tous les anions. Pour une solution contenant l'acide HA et son sel NaA, cela donne :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Ce bilan est crucial car il établit un lien entre la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (le pH que l'on cherche) et toutes les autres espèces ioniques en solution.

Ainsi, loin d'être des concepts différents, les **bilans de matière et d'électroneutralité** sont les incarnations pratiques et indispensables des grands principes de conservation (masse et charge) pour résoudre tout problème d'équilibre acido-basique et calculer un pH.

Pour résumer, voilà les étapes à suivre :

- a) Citer les réactions chimiques qui se déroulent au sein de la solution.
- b) Décrire les ions présents en solution.

- c) Écrire les équations mathématiques :
- Le bilan de matière du couple acido-basique  $\text{AH}/\text{A}^-$ .
  - Le bilan d'électroneutralité du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .
  - L'équation de constante d'acidité  $K_a$  et de basicité  $K_b$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .
- d) Utiliser des approximations pour simplifier les calculs.

On peut également établir une échelle de **pOH**, analogue à l'échelle de **pH**, en utilisant le logarithme négatif de la concentration d'ions hydroxyde :

**À retenir**

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (2.2)$$

Nous avons vu dans la section 1.2.4 que le produit ionique de l'eau  $K_e$  égale à :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] &= K_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^{-14} \\ -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) &= -\log K_{\text{eau}} = -\log(1,0 \times 10^{-14}) \\ -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] &= \text{p}K_{\text{eau}} = 14,00 \end{aligned}$$

On obtient la relation fondamentale :

**À retenir**

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (2.3)$$

La force d'un acide ou d'une base est mesurée par sa tendance à transférer un proton ( $\text{H}^+$ ) dans un solvant donné (généralement l'eau).

**Les Calculs :** Dans cette section nous allons apprendre à calculer le **pH** de chaque solution aqueuse en équilibre acido-basique, il est très judicieux de souligner l'importance de tableau d'avancement pour chaque cas dans la démonstration et le calcul de **pH**.

### Le tableau d'avancement : un outil méthodologique universel

Le tableau d'avancement constitue l'outil fondamental et systématique pour l'étude quantitative des réactions chimiques en solution. Bien plus qu'une simple méthode de calcul, il représente une démarche raisonnée applicable à l'ensemble des systèmes acido-basiques, garantissant rigueur et cohérence dans la résolution des problèmes.

**Pour les espèces fortes : dissociation totale** Le tableau visualise immédiatement la **dissociation complète** caractéristique des acides et bases forts. Il établit le lien direct et quantitatif entre la concentration initiale en réactif et la concentration finale en ions produits, tout en préparant le terrain pour les situations limites où l'autoprotolyse de l'eau devient significative. Cette approche unifiée permet de comprendre la continuité conceptuelle entre les différents comportements acido-basiques.

**Pour les espèces faibles : équilibres dynamiques** Face aux équilibres dynamiques des acides et bases faibles, le tableau structure rigoureusement la résolution mathématique. En introduisant systématiquement l'**avancement réactionnel  $x$** , il permet :

- De poser les équations d'équilibre correctes
- De justifier les approximations pertinentes (négliger  $x$  devant les concentrations initiales)
- D'identifier les conditions de validité des modèles simplifiés
- D'anticiper les cas où une résolution exacte s'impose

**Vision intégrative et applications avancées** Au-delà des systèmes simples, le tableau d'avancement s'étend naturellement aux situations complexes :

- Mélanges de plusieurs acides et bases
- Systèmes tampons et zones de virage
  - item Équilibres compétitifs multiples
- Étude des polyacides et polybases

### Important

#### Avantages méthodologiques :

- Démarche standardisée applicable à tous les systèmes
- Prévention des oubli d'espèces chimiques
- Visualisation claire de la stoichiométrie
- Fondation solide pour l'étude des équilibres simultanés

La maîtrise du tableau d'avancement représente donc un investissement essentiel, offrant une compréhension profonde et unifiée de la chimie des solutions, depuis les acides forts jusqu'aux systèmes tampons biologiques les plus élaborés.

#### 2.2.13.1. Acide fort

Les acides forts sont des électrolytes forts qui s'ionisent complètement ou presque dans l'eau (voir 2.2.1). La plupart des acides forts sont des acides inorganiques qui se caractérise par :

### Important

- **Dissociation complète** :  $K_a \gg 1$  (généralement  $K_a > 10^2$ )
- **pKa négatifs** : Typiquement entre -10 et -1
- **Bases conjuguées ultra-faibles** : Incapables de capturer un proton
- **Force acide** :  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$  (1ère protonation)
- **Superacides** : Acides plus forts que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 100% (ex :  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )

Choses importante a souligner aussi c'est que la plupart des acides fort sont inorganique, dans le tableau suivant on y trouve quelque exemples :

**Table 2.9.** – Échelle de force des acides forts en solution aqueuse

Acide fort	Base conjuguée	pKa	Ka
$\text{HClO}_4$ (acide perchlorique)	$\text{ClO}_4^-$ (ion perchlorate)	-10	$10^{10}$
HI (acide iodhydrique)	$\text{I}^-$ (ion iodure)	-9	$10^9$
HBr (acide bromhydrique)	$\text{Br}^-$ (ion bromure)	-8	$10^8$
HCl (acide chlorhydrique)	$\text{Cl}^-$ (ion chlorure)	-7	$10^7$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (acide sulfurique)	$\text{HSO}_4^-$ (ion hydrogénosulfate)	-3	$10^3$
	$\text{SO}_4^{2-}$ (ion sulfate)	1,99	$10^{-2}$
$\text{HNO}_3$ (acide nitrique)	$\text{NO}_3^-$ (ion nitrate)	-1,3	20
$\text{H}_3\text{O}^+$ (ion hydronium)	$\text{H}_2\text{O}$ (eau)	-1,74	55
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (acide triflique)	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (ion triflate)	-14	$10^{14}$
$\text{FSO}_3\text{H}$ (acide fluorosulfurique)	$\text{FSO}_3^-$ (ion fluorosulfate)	-10	$10^{10}$
$\text{ClSO}_3\text{H}$ (acide chlorosulfurique)	$\text{ClSO}_3^-$ (ion chlorosulfate)	-8	$10^8$

Comme vous pouvez le constater, on peut évaluer la force d'un acide à travers sa constante d'acidité  $\mathbf{K_a}$ , ou son  $\mathbf{pK_a}$  (logarithme négatif). Plus un acide est fort, plus sa constante d'acidité  $\mathbf{K_a}$  est élevée. Étant donné la relation inverse entre  $\mathbf{K_a}$  et  $\mathbf{pK_a}$  ( $pK_a = -\log K_a$ ), le  $\mathbf{pK_a}$  d'un acide fort est généralement faible et souvent négatif.

### Attention

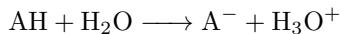
#### Attention :

- Les valeurs de pKa des acides forts sont des estimations théoriques
- En pratique, on considère une dissociation complète :  $\text{HA} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$
- La force réelle dépend du solvant (échelle d'acidité relative)

#### Démonstration et calcul de pH pour un acide fort :

On commence toujour par une bonne lecture du tableau d'avancement, Ce dernier va décrire la **dissociation totale** d'un acide fort AH dans l'eau, en suivant l'évolution du système depuis l'état initial jusqu'à l'état final d'équilibre.

**Équation bilan** La réaction de dissociation s'écrit :



Il s'agit d'une transformation **totale** pour un acide fort.

**État initial ( $t_0$ )** Au départ :

- Seul l'acide AH est présent à la concentration  $C_A$
- Les produits  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont absents
- Le degré d'avancement  $\alpha$  est nul

**État intermédiaire ( $t$ )** À un instant quelconque :

- Une fraction  $\alpha$  de l'acide s'est dissociée
- La concentration en AH diminue :  $C_A - C_A\alpha$
- Les concentrations en  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmentent :  $C_A\alpha$
- Le degré d'avancement est compris entre 0 et 1

**État final ( $t_{eq}$ )** À l'équilibre :

- La dissociation est **complète** ( $\alpha \approx 1$ )
- L'acide AH a totalement disparu
- Les ions  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont présents à la concentration  $C_A$
- Le pH final est déterminé par :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$

### Important

**À retenir :** Pour un acide fort, la dissociation est totale et instantanée. La concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'équilibre est égale à la concentration initiale en acide, ce qui permet un calcul direct du pH :  $\text{pH} = -\log C_A$ .

Équation de réaction		AH	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_A$				0		0
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$	$C_A - C_A\alpha$				$C_A\alpha$		$C_A\alpha$
État final à $t_{eq}$	$\alpha \approx 1$	0				$C_A$		$C_A$

Il faut just noter que alpha ( $\alpha$ ) c'est le **coefficient de dissociation** (on peut l'exprimer par un pourcentage aussi), c'est le rapport entre la quantité d'acide qui s'est dissociée et la quantité initiale d'acide introduite.

$$\alpha = \frac{\text{concentration dissociée}}{\text{concentration initiale}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]_0}$$

- $\alpha = 0$  : Acide non dissocié
- $0 < \alpha < 1$  : Acide partiellement dissocié
- $\alpha = 1$  : Acide totalement dissocié (acide fort).

Le degré d'ionisation d'un acide faible dépend de la concentration initiale de l'acide. Plus l'acide est dilué, plus le pourcentage d'ionisation ou le coefficient de dissociation est élevé. En d'autres termes, quand un acide est dilué, initialement le nombre de molécules par unité de volume, soit les molécules d'acide non ionisées et les ions, est réduit. Selon le principe de Le Chatelier, pour s'opposer à cette contrainte, soit la diminution de la concentration de particules causée par la dilution, l'équilibre se déplace du côté de l'acide non ionisé (une particule) vers celui de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de la base conjuguée (deux particules) afin de produire plus de particules (ions). Par conséquent, le pourcentage d'ionisation de l'acide s'accroît.

**imaginez, pour mieux comprendre** On peut comparer l'acide faible à une salle remplie de couples de danseurs. Chaque couple représente une molécule d'acide non ionisée. Quand un couple se sépare, cela donne deux personnes seules, qui représentent les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base conjuguée.

- **Salle très remplie (solution concentrée)** : les couples ont du mal à se séparer car il n'y a pas assez d'espace pour circuler.
- **Salle peu remplie (solution diluée)** : il y a plus d'espace, les couples se séparent plus facilement.

**Résultat :** plus la solution est diluée, plus il y a de couples qui se séparent donc plus l'acide s'ionise.

Pour le cas d'acide fort, le calcul du pH est très simple il suffit d'appliquer l'équation (2.1), à condition de respecter la valeur ou les données à **l'équilibre** et seulement à l'équilibre :

**À retenir**

$$\text{pH} = -\log C_A \quad (2.4)$$

Cette équation est fonctionnelle si  $C_A \geq 10^{-6,5}$  mol/L.

**Limite de l'approximation et importance du solvant :** Bien que l'équation (2.1) est simple pour les acides forts, son domaine de validité est restreint aux concentrations suffisamment élevées où la contribution du solvant devient négligeable. Cette approximation, qui postule que  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_A$ , revient à ignorer l'autoprotolyse de l'eau, un processus toujours présent dont l'influence devient prépondérante aux très faibles concentrations. La limite de  $10^{-6,5}$  mol/L n'est pas arbitraire : elle correspond au point où la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  issue de l'acide ( $C_A$ ) devient comparable à celle générée par l'autoprotolyse de l'eau ( $10^{-7}$  mol/L). En dessous de cette concentration, le solvant cesse d'être un simple spectateur pour devenir un acteur principal de l'équilibre acido-basique. Le modèle simplifié s'effondre alors, comme le révèle le paradoxe apparent d'un pH basique ( $> 7$ ) pour une solution d'acide fort, qui heurte l'intuition chimique.

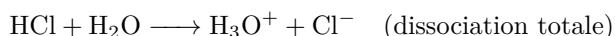
Cette transition vers les faibles concentrations impose un changement radical de modélisation. On ne peut plus se contenter d'étudier la dissociation de l'acide seul ; il faut désormais considérer un **système couplé** où l'eau participe activement à l'équilibre acido-basique. La résolution exacte nécessite de prendre en compte **tous les ions simultanément** en résolvant l'ensemble des équations issues des bilans de matière et d'électroneutralité.

**Exemple**

**Exemple :** Nous avons un acide Fort (HCl) avec une concentration de  $10^{-8,5}$  mol/L, quelle est le pH de cette solution ?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_A = -\log(10^{-8,5}) = 8,5$$

Ce résultat est contre-intuitif. Il révèle la nécessité de considérer l'autoprotolyse de l'eau, le solvant contribue significativement aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les équilibres à considérer sont :



Pour résoudre ce problème, nous devons déterminer les concentrations de trois espèces ioniques :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , et  $\text{Cl}^-$ . La solution exacte requiert un système de trois équations :

$$\text{Bilan de matière :} \quad C_A = [\text{HCl}]_{eq} + [\text{Cl}^-]_{eq} = [\text{Cl}^-]_{eq} \quad \text{car } [\text{HCl}]_{eq} = 0 \quad (1)$$

$$\text{Électroneutralité :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{OH}^-]_{eq} + [\text{Cl}^-]_{eq} \quad (2)$$

$$\text{Produit ionique :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}[\text{OH}^-]_{eq} = 10^{-14} \quad (3)$$

**Substitution et résolution**

$$\text{De (2) :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 10^{-8,5} \quad (4)$$

$$\text{De (3) :} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{De (4) :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 10^{-8,5}$$

Multiplions par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14} + 10^{-8,5} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Réarrangeons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-8,5} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

**Résolution de l'équation quadratique :**  $ax^2 + bx + c = 0$

— **Discriminant :**  $\Delta = b^2 - 4ac = C_A^2 + 4K_e$

— **Solutions :**

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

— **Suivant le signe de  $\Delta$  :**

- $\Delta > 0$  : Deux solutions réelles distinctes
- $\Delta = 0$  : Une solution réelle double  $x_1 = x_2 = -b/2a$
- $\Delta < 0$  : Deux solutions complexes conjuguées

- Coefficients :  $a = 1$ ,  $b = -10^{-8,5}$ ,  $c = -10^{-14}$
- Discriminant :  $\Delta = (-10^{-8,5})^2 - 4(1)(-10^{-14}) = 4,0001 \times 10^{-14}$
- Solution positive (physiquement acceptable) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-8,5} + \sqrt{4,0001 \times 10^{-14}}}{2} = 1,01593638 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,01593638 \times 10^{-7}) \approx 6,99$$

Donc :  $\text{pH} \approx 6,99$  Une valeur très cohérente pour HCl avec  $C = 10^{-8,5} \text{ mol/L}$

### 2.2.13.1. Base forte

Ce qui a été dit sur les acides forts s'applique aussi aux bases fortes, lesquelles sont des électrolytes forts qui s'ionisent complètement dans l'eau. Elles comprennent les hydroxydes de métaux alcalins et de certains métaux alcalino-terreux.

**Table 2.10.** – Propriétés des bases fortes : pK<sub>b</sub> et constante de basicité K<sub>b</sub>

Base forte	Acide conjugué	pK <sub>b</sub>	K <sub>b</sub>
LiOH (hydroxyde de lithium)	Li <sup>+</sup> (ion lithium)	-0,36	2,3
NaOH (hydroxyde de sodium)	Na <sup>+</sup> (ion sodium)	-0,56	3,6
KOH (hydroxyde de potassium)	K <sup>+</sup> (ion potassium)	-0,76	5,8
RbOH (hydroxyde de rubidium)	Rb <sup>+</sup> (ion rubidium)	-0,86	7,2
CsOH (hydroxyde de césum)	Cs <sup>+</sup> (ion césum)	-0,96	9,1
Ca(OH) <sub>2</sub> (hydroxyde de calcium)	Ca <sup>2+</sup> (ion calcium)	1,37	$4,3 \times 10^{-2}$
Sr(OH) <sub>2</sub> (hydroxyde de strontium)	Sr <sup>2+</sup> (ion strontium)	0,83	0,15
Ba(OH) <sub>2</sub> (hydroxyde de baryum)	Ba <sup>2+</sup> (ion baryum)	0,64	0,23
LiNH <sub>2</sub> (amidure de lithium)	NH <sub>3</sub> (ammoniac)	-1,3	20
NaNH <sub>2</sub> (amidure de sodium)	NH <sub>3</sub> (ammoniac)	-1,5	32
KNH <sub>2</sub> (amidure de potassium)	NH <sub>3</sub> (ammoniac)	-1,7	50

#### Important

##### Caractéristiques des bases fortes :

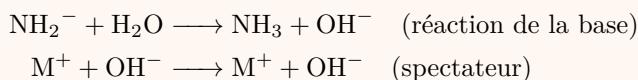
- Dissociation complète :  $K_b \gg 1$  (généralement  $K_b > 10$ )
- pK<sub>b</sub> négatifs ou proches de 0 : Typiquement entre -2 et 2
- Acides conjugués ultra-faibles : Incapables de donner un proton
- Force basique : CsOH > RbOH > KOH > NaOH > LiOH
- Superbases : Bases plus fortes que NaOH (ex : amidures, hydrures)

#### Attention

##### Attention :

- Les hydroxydes des métaux alcalins sont des bases fortes
- Les hydroxydes des métaux alcalino-terreux sont des bases fortes modérément solubles
- Les pK<sub>b</sub> sont donnés pour la première dissociation

Attention : le cas de :  $\text{MNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$  Mécanisme réactionnel :



##### Explanation : Pourquoi le même acide conjugué ?

- Base réactive : L'ion amidure NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (commun à tous)
- Cation spectateur : Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (ne participent pas)
- Acide conjugué : NH<sub>3</sub> formé par protonation de NH<sub>2</sub><sup>-</sup>
- Force basique : Dépend peu du cation (sauf effet de solvatation)

Équation de réaction		B	+	H <sub>2</sub> O	→	BH <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_B$			0		0	
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$	$C_B - C_B\alpha$			$C_B\alpha$		$C_B\alpha$	
État final à $t_{eq}$	$\alpha \simeq 1$	0			$C_B$		$C_B$	

Pour le cas d'une base forte, le calcul du pH est très simple aussi, il suffit d'appliquer l'équation (2.1), à l'équilibre :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log K_e - (-\log C_B) = \text{p}K_e + \log C_B = 14 + \log C_B$$

### À retenir

$$\text{pH} = 14 + \log C_B \quad (2.5)$$

**Remarque :** le **pH** d'une base forte peut s'exprimer en fonction de **pOH** :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log K_e - (-\log[\text{OH}^-]) = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}$$

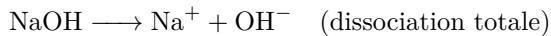
Ces équations sont valables si :  $C_B \geq 10^{-6,5} \text{ mol/L}$ , sinon :

### Exemple

**Exemple :** Nous avons une base forte (NaOH) avec une concentration de  $C_B = 10^{-8,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , quelle est le pH de cette solution ?

$$\text{pH (approx.)} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log C_B = 14 + \log(10^{-8,5}) = 5,5$$

Les équilibres à considérer sont :



Les trois espèces ioniques sont : OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, et Na<sup>+</sup>. La solution exacte requiert un système de trois équations :

$$\text{Bilan de matière :} \quad C_B = [\text{NaOH}]_{eq} + [\text{Na}^+]_{eq} = [\text{Na}^+]_{eq} \quad \text{car } [\text{NaOH}]_{eq} = 0 \quad (1)$$

$$\text{Électroneutralité :} \quad [\text{Na}^+]_{eq} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = [\text{OH}^-]_{eq} \quad (2)$$

$$\text{Produit ionique :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}[\text{OH}^-]_{eq} = K_e = 10^{-14} \quad (3)$$

### Substitution et résolution

$$\text{De (2) :} \quad [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

$$\text{De (3) :} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{En combinant (4) et (3) :} \quad \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Multipliions par [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] :

$$10^{-14} = C_B \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Réarrangeons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_B \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

**Solution positive (physiquement acceptable) :**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_B + \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{-10^{-8,5} + \sqrt{4,0001 \times 10^{-14}}}{2} \approx 9,8431 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(9,8431 \times 10^{-8}) \approx 7,01.$$

Donc :  $\text{pH} = 7,01$ . Une valeur très cohérente pour NaOH avec  $C_B = 10^{-8,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.2.13.2. Acide faible

La figure 2.1 met en évidence la différence de comportement entre un acide fort (HCl) et un acide faible (HF). Un acide fort, comme HCl, se dissocie totalement dans l'eau : chaque molécule libère son proton facilement, de sorte que la solution ne contient pratiquement que des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . On peut dire que l'acide fort "abandonne" tous ses protons d'un seul coup.

À l'inverse, un acide faible, tel que HF, se comporte de façon plus "retenue". En solution aqueuse, seule une partie des molécules se dissocie en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{F}^-$ , tandis qu'une fraction reste sous forme non ionisée. Il existe donc un équilibre dynamique entre les trois espèces présentes : HF,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{F}^-$ . On peut dire que l'acide faible hésite : il en libère quelques-uns, mais conserve une partie de ses protons. Cette dissociation partielle est gouvernée par la constante d'équilibre acido-basique  $K_a$ . Plus la valeur de cette constante d'acidité est grande, plus l'acide est fort, mais aucun acide faible n'atteint la dissociation complète d'un acide fort.



**Figure 2.1.** — Comparaison de la dissociation d'un acide fort (HCl) et d'un acide faible (HF).

#### Important

Classification par force des acides :

- **Acides moyennement faibles** ( $K_a > 10^{-3}$ ) : HF, acide chloroacétique
- **Acides faibles typiques** ( $10^{-5} < K_a < 10^{-3}$ ) : Acides carboxyliques,  $\text{HNO}_2$
- **Acides très faibles** ( $K_a < 10^{-5}$ ) : HCN,  $\text{NH}_4^+$ , phénol
- **Acides polyprotiques** : Possèdent plusieurs constantes d'acidité ( $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$ )

Exemple :

**Table 2.11.** — Acides faibles courants, leurs bases conjuguées et constantes d'acidité

Acide faible	Base conjuguée	pK <sub>a</sub>	K <sub>a</sub>
HF (acide fluorhydrique)	$\text{F}^-$ (ion fluorure)	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (acide acétique)	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ion acétate)	4,76	$1,8 \times 10^{-5}$
HCOOH (acide formique)	$\text{HCOO}^-$ (ion formiate)	3,75	$1,8 \times 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (acide benzoïque)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (ion benzoate)	4,20	$6,3 \times 10^{-5}$
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$ (acide chloroacétique)	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ (ion chloroacétate)	2,87	$1,4 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$ (acide carbonique)	$\text{HCO}_3^-$ (ion bicarbonate)	6,35	$4,5 \times 10^{-7}$
	$\text{CO}_3^{2-}$ (ion carbonate)	10,33	$4,7 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{S}$ (acide sulfhydrique)	$\text{HS}^-$ (ion hydrogénosulfure)	7,02	$9,5 \times 10^{-8}$
	$\text{S}^{2-}$ (ion sulfure)	13,9	$1,3 \times 10^{-14}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (acide phosphorique)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ion dihydrogénophosphate)	2,16	$6,9 \times 10^{-3}$
	$\text{HPO}_4^{2-}$ (ion hydrogénophosphate)	7,20	$6,3 \times 10^{-8}$
	$\text{PO}_4^{3-}$ (ion phosphate)	12,32	$4,8 \times 10^{-13}$
$\text{HNO}_2$ (acide nitreux)	$\text{NO}_2^-$ (ion nitrite)	3,35	$4,5 \times 10^{-4}$
HCN (acide cyanhydrique)	$\text{CN}^-$ (ion cyanure)	9,21	$6,2 \times 10^{-10}$
HClO (acide hypochloreux)	$\text{ClO}^-$ (ion hypochlorite)	7,53	$2,9 \times 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+$ (ion ammonium)	$\text{NH}_3$ (ammoniac)	9,25	$5,6 \times 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (phénol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (ion phénolate)	9,99	$1,0 \times 10^{-10}$

Voici les étapes de la résolution d'un problème d'ionisation d'un acide faible.

**Étape 1 :** à partir de l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau, identifier les principales espèces à l'équilibre, c'est-à-dire les espèces qui peuvent influencer le pH de la solution.

**Étape 2 :** construire un tableau réactionnel et y exprimer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces en fonction de la concentration initiale de l'acide et d'une seule inconnue  $x$  qui représente le changement de concentration.

**Étape 3 :** écrire l'expression de la constante d'ionisation de l'acide ( $K_a$ ) en fonction des concentrations à l'équilibre. Résoudre d'abord à l'aide de la méthode de l'approximation. Si celle-ci n'est pas valable (c'est-à-dire si le degré de dissociation de l'acide est supérieur à 5 %), résoudre avec l'équation quadratique.

**Étape 4 :** ayant trouvé la valeur de  $x$ , calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces ainsi que le pH de la solution.

Équation de réaction		AH	+	H <sub>2</sub> O	↔	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_a$				0		0
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$	$C_a - C_a\alpha$				$C_a\alpha$		$C_a\alpha$
État final à $t_{eq}$	$\alpha \ll 1$	$C_a(1 - \alpha) \simeq C_a$				$C_a\alpha$		$C_a\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{(C_a\alpha)(C_a\alpha)}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

### À retenir

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a C_a} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a) \quad (2.6)$$

### Attention

**Condition de validité :**  $C_a \gg K_a$  (soit  $\alpha \ll 1$ , un Coef trop petit par rapport à 1 donc négligeable) :

- Si :  $\alpha < 0,05$  : Approximation excellente
- Si :  $0,05 < \alpha < 0,1$  : Approximation acceptable

**Si non :**

- $\alpha > 0,1$  : Utiliser la solution exacte

### La Solution Exacte :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C_a\alpha)(C_a\alpha)}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{C_a^2\alpha^2}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{C_a\alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Donc :**

$$K_a = \frac{C_a\alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow K_a(1 - \alpha) = C_a\alpha^2 \Leftrightarrow K_a - K_a\alpha = C_a\alpha^2 \Leftrightarrow C_a\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

Cette solution exacte est toujours valable mais nécessite de résoudre une équation du second degré avec  $\alpha$  comme inconnu.

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2C_a}$$

On garde seulement la solution positive car une concentration ne peut pas être négative.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a\alpha = C_a \cdot \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2C_a} = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

**Alors :**

### À retenir

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \right) \quad (2.7)$$

**Cas particulier :** La question qui se pose maintenant : si nous avons un  $C_a \ll K_a$ , quel est le pH de cette solution ? Voici un exemple :

$$C_a = 10^{-8,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 1,8 \times 10^{-5}, \quad \text{Quel est le pH de cette solution ?}$$

<b>Équation de réaction</b>		$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
<b>État initial à <math>t_0</math></b>	$\alpha = 0$	$C_a$				0		0
<b>État intermédiaire à <math>t</math></b>	$0 < \alpha < 1$	$C_a - C_a\alpha$				$C_a\alpha$		$C_a\alpha$
<b>État final à <math>t_{eq}</math></b>	$\alpha = \text{inconnu}$	$C_a(1 - \alpha)$				$C_a\alpha$		$C_a\alpha$

Le taux de dissociation  $\alpha$  permet de relier directement la concentration initiale  $C_a$  aux concentrations des espèces à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a\alpha, \quad [\text{A}^-] = C_a\alpha, \quad [\text{HA}] = C_a(1 - \alpha).$$

Connaître  $\alpha$  est donc essentiel pour calculer le pH et déterminer si l'acide est presque totalement dissocié ( $\alpha \approx 1$ ) ou très faiblement dissocié ( $\alpha \ll 1$ ). Cela guide le choix des approximations dans nos calculs.

### Analyse qualitative préalable et Calcul du rapport critique :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C_a\alpha)(C_a\alpha)}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{C_a^2\alpha^2}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{C_a\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_a}{C_a}$$

#### Attention

interprétation physique :

$$\text{Cas d'un acide concentré } (C_a \gg K_a) : \quad \frac{K_a}{C_a} \ll 1 \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \ll 1 \Rightarrow \alpha \ll 1$$

$$\text{Cas d'un acide ultra-dilué } (C_a \ll K_a) : \quad \frac{K_a}{C_a} \gg 1 \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \gg 1 \Rightarrow \alpha \approx 1$$

Règle pratique : Pour la valeur  $\alpha = 0,1$ ,

$$\frac{K_a}{C_a} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,1^2}{0,9} \approx 0,01$$

Si le rapport  $\frac{K_a}{C_a} < 0,01 \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \ll 1 \Rightarrow \alpha < 0,1$  (approximation valide)

Si le rapport  $\frac{K_a}{C_a} > 10 \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \gg 1 \Rightarrow \alpha \approx 1$  (acide totalement dissocié).

**Estimation du taux de dissociation  $\alpha$  :** À partir de la relation générale pour un acide faible :

$$K_a = \frac{C_a\alpha^2}{1 - \alpha}$$

On obtient :

$$\frac{K_a}{C_a} = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{10^{-8,5}} = 1,8 \times 10^{3,5} \approx 1,8 \times 3162 \approx 5692$$

Résolvons l'équation du second degré :

$$\alpha^2 = 5692(1 - \alpha) \Rightarrow \alpha^2 + 5692\alpha - 5692 = 0$$

$$\Delta = 5692^2 + 4 \times 5692 = 32\,400\,784 + 22\,768 = 32\,423\,552$$

$$\sqrt{\Delta} \approx 5694,17$$

$$\alpha = \frac{-5692 + 5694,17}{2} \approx 1,085$$

**Attention :** Ce calcul donne  $\alpha > 1$ , ce qui est **physiquement impossible**. Cela confirme que l'approximation usuelle (négligeant l'autoprotolyse) est **invalidée** dans ce régime de concentration. Donc dans ce cas de figure il ne faut surtout pas négliger l'autoprotolyse de l'eau.

### Résolution exacte avec autoprotolyse de l'eau

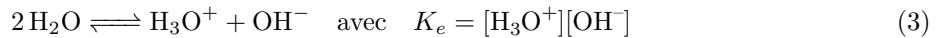
a) **Équilibre acide-base :**



b) **Conservation de la matière :**

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a \quad (2)$$

c) **Autoprotolyse de l'eau :**



d) **Électroneutralité :**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

De (1) et (2), exprimons  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ K_a(C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-]) &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ K_a C_a &= [\text{CH}_3\text{COO}^-]([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \\ \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{De (3)} : [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Substituons dans (4) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_a C_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}}$$

Posons  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$x = \frac{K_e}{x} + \frac{K_a C_a}{x + K_a} \quad (6)$$

**Approximation justifiée :** Puisque  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/L et  $x \approx 10^{-7}$  mol/L, on a :

$$K_a \gg x \quad \Rightarrow \quad x + K_a \approx K_a$$

L'équation (6) devient :

$$x \approx \frac{K_e}{x} + \frac{K_a C_a}{K_a} = \frac{K_e}{x} + C_a$$

$$x^2 \approx K_e + C_a x \Rightarrow x^2 - C_a x - K_e = 0 \quad (7)$$

### Résolution numérique :

Avec  $C_a = 3,1623 \cdot 10^{-9}$  mol/L et  $K_e = 10^{-14}$  :

$$x = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} = \frac{3,1623 \cdot 10^{-9} + \sqrt{(3,1623 \cdot 10^{-9})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Calcul détaillé :

$$C_a^2 = (3,1623 \times 10^{-9})^2 = 1,0000 \times 10^{-17}$$

$$4K_e = 4 \times 10^{-14} = 4,0000 \times 10^{-14}$$

$$C_a^2 + 4K_e \approx 4,0001 \times 10^{-14}$$

$$\sqrt{C_a^2 + 4K_e} \approx \sqrt{4,0001 \times 10^{-14}} \approx 2,0000 \times 10^{-7}$$

$$x = \frac{3,1623 \cdot 10^{-9} + 2,0000 \cdot 10^{-7}}{2} = \frac{2,0316 \cdot 10^{-7}}{2} = 1,0158 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(1,0158 \times 10^{-7}) \approx 6,993$$

À retenir

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} \right) \quad (2.8)$$

### Vérification le taux de dissociation réel :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_a}{x + K_a} = \frac{(1,8 \cdot 10^{-5})(3,1623 \cdot 10^{-9})}{1,0158 \cdot 10^{-7} + 1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{5,6921 \cdot 10^{-14}}{1,8102 \cdot 10^{-5}} \approx 3,1446 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_a} = \frac{3,1446 \cdot 10^{-9}}{3,1623 \cdot 10^{-9}} \approx 0,994$$

### Contributions relatives en ion Hydronium dans cette solution :

- Contribution de l'acide :  $3,14 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$
- Contribution de l'eau :  $x - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 9,84 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
- L'eau contribue **31 fois plus** de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que l'acide, donc  $\sqrt{K_e} \gtrsim \sqrt{K_a C_a} \Rightarrow K_e \gtrsim K_a C_a$

### 2.2.13.3. Base faible

Les bases faibles sont des électrolytes faibles qui ne s'ionisent que partiellement dans l'eau. À l'équilibre, une solution aqueuse de base faible contient un mélange de base non ionisée, d'ions  $\text{OH}^-$  et des molécules de l'acide conjugué de la base. Les forces des bases faibles varient considérablement selon leur degré d'ionisation. Cette ionisation limitée est régie par la constante d'équilibre.

Exemple :

Base	Acide conjugué	$\text{pK}_b$	$K_b$
$\text{NH}_3$ (ammoniac)	$\text{NH}_4^+$ (ion ammonium)	4,75	$1,8 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$ (méthylamine)	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (ion méthylammonium)	3,36	$4,4 \times 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (éthylamine)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (ion éthylammonium)	3,25	$5,6 \times 10^{-4}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridine)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ (ion pyridinium)	8,75	$1,8 \times 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (aniline)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (ion phénylammonium)	9,38	$4,2 \times 10^{-10}$
$\text{CO}_3^{2-}$ (ion carbonate)	$\text{HCO}_3^-$ (ion bicarbonate)	3,67	$2,1 \times 10^{-4}$
$\text{HCO}_3^-$ (ion bicarbonate)	$\text{H}_2\text{CO}_3$ (acide carbonique)	7,65	$2,2 \times 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-}$ (ion hydrogénophosphate)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ion dihydrogénophosphate)	6,80	$1,6 \times 10^{-7}$
$\text{PO}_4^{3-}$ (ion phosphate)	$\text{HPO}_4^{2-}$ (ion hydrogénophosphate)	1,68	$2,1 \times 10^{-2}$
$\text{F}^-$ (ion fluorure)	$\text{HF}$ (acide fluorhydrique)	10,32	$4,8 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ion acétate)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (acide acétique)	9,25	$5,6 \times 10^{-10}$
$\text{CN}^-$ (ion cyanure)	$\text{HCN}$ (acide cyanhydrique)	4,79	$1,6 \times 10^{-5}$
$\text{NO}_2^-$ (ion nitrite)	$\text{HNO}_2$ (acide nitreux)	10,65	$2,2 \times 10^{-11}$
$\text{OH}^-$ (ion hydroxyde)	$\text{H}_2\text{O}$ (eau)	-1,74	$5,5 \times 10^1$

### Attention

#### Remarques importantes :

- Les anions dérivés d'acides faibles sont des bases faibles
- Plus l'acide conjugué est fort ( $K_a$  grand), plus la base est faible ( $K_b$  petit)
- La relation :  $K_a \times K_b = K_e = 10^{-14}$  à 25 °C
- Exemple : Pour CH<sub>3</sub>COOH/ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ , donc  $K_b = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$

Les étapes de la résolution d'un problème d'ionisation d'une base faible sont les mêmes que pour un acide faible, il faut juste utiliser la constante de basicité  $K_b$  c'est plus appropriée, sinon avec le  $K_a$  ça reste acceptable. N'oublier pas le tableau d'avancement :

Équation de réaction		B	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	BH <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_b$				0		0
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$			$C_b - C_b\alpha$		$C_b\alpha$		$C_b\alpha$
État final à $t_{eq}$	$\alpha \ll 1$			$C_b(1 - \alpha) \simeq C_b$		$C_b\alpha$		$C_b\alpha$

La première approche que nous pouvons faire c'est de négliger le coefficient de dissociation  $\alpha$  et ça donne cette équation :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(C_b\alpha)(C_b\alpha)}{C_b(1 - \alpha)} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{K_b C_b} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log C_b)$$

#### À retenir

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log C_b) \quad (2.9)$$

On peut exprimer le pH d'une base faible avec le  $K_a$  :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \Leftrightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e K_a}{C_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_b}}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_e K_a}{C_b} \right) = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a + \log C_b)$$

#### À retenir

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_e K_a}{C_b} \right) = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a + \log C_b) \quad (2.10)$$

### Attention

#### Condition de validité : $C_b \gg K_b$ (soit $\alpha \ll 1$ , un coefficient trop petit par rapport à 1 donc négligeable) :

- Si :  $\alpha < 0,05$  : Approximation excellente
- Si :  $0,05 < \alpha < 0,1$  : Approximation acceptable

#### Si non :

- $\alpha > 0,1$  : Utiliser la solution exacte

### La Solution Exacte :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(C_b\alpha)(C_b\alpha)}{C_b(1 - \alpha)} = \frac{C_b^2 \alpha^2}{C_b(1 - \alpha)} = \frac{C_b \alpha^2}{1 - \alpha}$$

#### Donc :

$$K_b = \frac{C_b \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow K_b(1 - \alpha) = C_b \alpha^2 \Leftrightarrow K_b - K_b \alpha = C_b \alpha^2 \Leftrightarrow C_b \alpha^2 + K_b \alpha - K_b = 0$$

Cette solution exacte est toujours valable mais nécessite de résoudre une équation du second degré avec  $\alpha$

comme inconnu.

$$\alpha = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2C_b}$$

On garde seulement la solution positive car une concentration ne peut pas être négative.

$$[\text{OH}^-] = C_b\alpha = C_b \cdot \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2C_b} = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2} \quad (11)$$

$$\text{pOH} = -\log \left( \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2} \right)$$

Alors :

**À retenir**

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2} \right) \quad (2.11)$$

Cette solution exacte peut s'écrire en fonction de  $K_a$  je met ici la démonstration :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(C_b\alpha)(C_b\alpha)}{C_b(1-\alpha)} = \frac{C_b^2\alpha^2}{C_b(1-\alpha)} = \frac{C_b\alpha^2}{1-\alpha}$$

Donc :

$$\frac{C_b\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{10^{-14}}{K_a} \Rightarrow K_a C_b \alpha^2 = 10^{-14}(1-\alpha) \Leftrightarrow K_a C_b \alpha^2 = 10^{-14} - 10^{-14}\alpha \Leftrightarrow$$

$$K_a C_b \alpha^2 + 10^{-14}\alpha - 10^{-14} = 0$$

$$K_a C_b \alpha^2 + K_e \alpha - K_e = 0$$

Cette solution est toujours valable, il résoudre une équation du second degré avec  $\alpha$  comme inconnu.

$$\alpha = \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a C_b}$$

On garde seulement la solution positive car une concentration ne peut pas être négative.

$$[\text{OH}^-] = C_b\alpha = C_b \cdot \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a C_b} = \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a}$$

$$\text{pOH} = -\log \left( \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a} \right)$$

Alors :

**À retenir**

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a} \right) \quad (2.12)$$

Sinon on fait une substitution direct de l'équation (11) : En posant  $K_b = 10^{-14}/K_a$  dans la solution générale :

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2} = \frac{-\frac{10^{-14}}{K_a} + \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{K_a}\right)^2 + 4 \cdot \frac{10^{-14}}{K_a} \cdot C_b}}{2}$$

$$= \frac{-10^{-14} + \sqrt{10^{-28} + 4 \times 10^{-14} K_a C_b}}{2K_a}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_e + \sqrt{(K_e)^2 + 4 \times K_e K_a C_b}}{2K_a} \right)$$

**Cas particulier celui de forte dilution :** La question qui se pose maintenant, si nous avons une solution avec :  $C_b = 10^{-8,5} \text{ M}$ ,  $K_b(\text{NH}_3) \approx 1,8 \times 10^{-5}$ . Quel est le pH de cette solution ? .  
Tout dépend de la valeur de  $K_b$ . La concentration de base ( $C_b$ ) est du même ordre que la contribution d'eau pure  $[\text{OH}^-]_{\text{eau}} = 10^{-7} \text{ M}$ , dans ce cas de figure il ne faut pas négliger l'eau et ce qu'il rapporte à la solution (l'influence de l'eau sur le pH n'est pas négligeable). dans le cas général voici comment on décide rigoureusement [3] .

### Procédure simple et sûre

- a) Calculer  $x$ , solution positive de l'équation exacte (néglige l'autoprotolyse de l'eau) :

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC_b}}{2} \quad (x \approx [\text{OH}^-] \text{ issue de la base})$$

- b) Calculer le degré de dissociation :  $\alpha = \frac{x}{C_b}$

- c) Interprétation :

- Si  $\alpha < 0,1$  : l'approximation  $\alpha \ll 1$  est acceptable.
- Si  $\alpha > 0,1$  : il faut utiliser la solution exacte (équation quadratique).

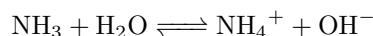
- d) Comparer  $x$  à la contribution de l'eau ( $10^{-7} \text{ M}$ ) :

- Si  $x \ll 10^{-7}$  : l'eau domine et le pH sera proche de 7 (la petite contribution de la base ne change presque rien).
- Si  $x \gtrsim 10^{-7}$  : la base influence nettement le pH.

**En résumé :** Il faut calculer  $x$  avec la formule quadratique, puis évaluer  $\alpha$  et comparer  $x$  à  $10^{-7}$ . dans cette section nous allons traiter les deux cas et voir la différence.

### Démonstration du pH pour une base faible très diluée (l'ammoniac) :

Considérons l'ammoniac  $\text{NH}_3$  en solution aqueuse :



- Concentration initiale :  $C_b = 10^{-8,5} \text{ M} \approx 3,16 \times 10^{-9} \text{ M}$
- Constante de basicité :  $K_b(\text{NH}_3) \approx 1,8 \times 10^{-5}$
- Degré de dissociation :  $\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_b}$

Équation de réaction		$\text{NH}_3$	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_b$		0	0
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$	$C_b - C_b\alpha$		$C_b\alpha$	$C_b\alpha$
État final à $t_{eq}$	$\alpha \ll 1$	$C_b(1 - \alpha) \simeq C_b$		$C_b\alpha$	$C_b\alpha$

**1. Équation de dissociation** La constante de basicité est :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{(C_b\alpha)(C_b\alpha)}{C_b(1 - \alpha)} = \frac{C_b^2\alpha^2}{C_b} \approx C_b\alpha^2$$

On obtient :

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} \implies [\text{OH}^-] = C_b\alpha \approx \sqrt{K_b C_b}.$$

### 2. Expression du pOH et du pH

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log \sqrt{K_b C_b} = -\frac{1}{2} \log(K_b C_b)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log C_b) = 6,62$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log_{10} C_b) = 7,38 \quad \text{Physiquement incorrect}$$

**3. Remarque :** Pour une concentration très faible ( $C_b \ll 10^{-7}$  M), la contribution de l'eau à la concentration en  $\text{OH}^-$  devient dominante. Dans ce cas, le pH reste très proche de 7, et l'approximation  $\alpha \ll 1$  n'est pas appropriée (elle est fausse).

Équation de réaction		$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
État initial à $t_0$	$\alpha = 0$	$C_b$				0		0
État intermédiaire à $t$	$0 < \alpha < 1$	$C_b - C_b\alpha$				$C_b\alpha$		$C_b\alpha$
État final à $t_{eq}$	$\alpha > 0,1$			$C_b(1 - \alpha)$		$C_b\alpha$		$C_b\alpha$

### 1) Approximation usuelle (on néglige l'autoprotolyse de l'eau) :

En posant  $[\text{OH}^-] = C_b\alpha = y$  et en négligeant  $K_e$ ,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{y^2}{C_b - y} \implies y^2 + K_b y - K_b C_b = 0,$$

d'où la solution positive

$$y = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \approx 3,1617 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(3,1617 \times 10^{-9}) \approx 8,5001 \implies \text{pH} = 14 - 8,5001 = 5,4999$$

#### Attention

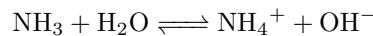
Pourquoi  $\text{pH} = 5,50$  est physiquement impossible ?

- À  $\text{pH} = 5,50$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 3,16 \times 10^{-9}$  M
- Cette concentration vient **uniquement** de l'ammoniac
- Mais l'eau pure à 25 °C apporte déjà  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$  M
- L'ammoniac, étant une **base**, ne peut pas **acidifier** la solution !

**Remarque :** ce résultat ( $\text{pH} = 5,50$ ) est contre-intuitif, il correspond à la prise en compte **seule** de la dissociation de la base sans l'autoprotolyse de l'eau, pour des solutions aussi diluées il faut impérativement tenir compte de  $K_e$ .

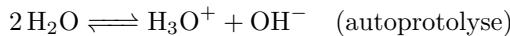
**2) Solution exacte (on tient compte de l'autoprotolyse de l'eau  $K_e$ ) :** L'ammoniac est une base faible, mais ici  $C_b \ll K_b$ , ce qui signifie qu'il est très dilué. Dans ce cas, le pH est principalement influencé par l'eau, mais la base apporte une légère contribution.

a) Équilibres à considérer sont :



$$\text{Avec : } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (1)$$

Et :



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

b) Bilan des espèces :

- Conservation de la matière :  $[\text{NH}_3]_{eq} + [\text{NH}_4^+]_{eq} = [\text{NH}_3]_0 = C_b$  (2)
- Électroneutralité :  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

c) Approximation : Comme  $C_b$  est très faible, on s'attend à ce que le pH soit proche de 7.

$$\text{D'après l'électroneutralité : } [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Or,  $[\text{NH}_4^+]$  peut être exprimé en fonction de  $K_b$  et  $C_b$ . Pour une base faible très diluée, on utilise :

$$[\text{NH}_4^+] \approx \frac{K_b C_b}{K_b + [\text{OH}^-]} \quad (4)$$

D'où vient cette équation (4) ?

$$\text{Avec (1) et (2) on obtient : } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{C_b - [\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b(C_b - [\text{NH}_4^+]) = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$$

$$K_b C_b - K_b [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$$

$$K_b C_b = [\text{NH}_4^+]([\text{OH}^-] + K_b)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

Mais comme  $C_b$  est très petit et  $[\text{OH}^-] \approx 10^{-7}$ , on a  $K_b \gg [\text{OH}^-]$  (car  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  et  $[\text{OH}^-] \approx 10^{-7}$ ), donc :

$$[\text{NH}_4^+] \approx \frac{K_b C_b}{K_b} = C_b$$

Ce qui n'est pas tout à fait exact car  $[\text{OH}^-]$  n'est pas négligeable devant  $K_b$ . En fait, il faut résoudre exactement.

d) **Méthode exacte de résolution** : De l'électroneutralité avec une substitution (4) dans la (3) :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\frac{K_b C_b}{[\text{OH}^-] + K_b} + \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-]$$

On pose  $[\text{OH}^-] = y$ , et on résout :

$$y = \frac{K_b C_b}{y + K_b} + \frac{K_e}{y}$$

Comme  $K_b \gg y$  (car  $y \approx 10^{-7}$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ), on approxime  $y + K_b \approx K_b$ , donc :

$$y \approx \frac{K_b C_b}{K_b} + \frac{K_e}{y} = C_b + \frac{K_e}{y}$$

$$y \approx C_b + \frac{K_e}{y}$$

$$y^2 \approx C_b y + K_e$$

$$y^2 - C_b y - K_e = 0$$

C'est une équation du second degré :  $y^2 - C_b y - K_e = 0$  Avec  $C_b = 3,1623 \times 10^{-9}$ ,  $K_e = 10^{-14}$ . Résolvons :

$$y = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} = 1,0158 \times 10^{-7}$$

Ainsi,  $[\text{OH}^-] \approx 1,0158 \times 10^{-7} \text{ M}$ , donc  $\text{pOH} = -\log(1,0158 \times 10^{-7}) \approx 6,993$ .

$$\text{pH} = 14 - 6,993 = 7,007$$

### À retenir

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} \right) \quad (2.13)$$

Le pH est très légèrement supérieur à 7 en raison de la présence de la base faible.

$$\text{pH} \approx 7,007$$

### Attention

**Remarques et conditions pratiques :**

- L'approximation quadratique (sans  $K_e$ ) donne ici  $\text{pH} \approx 5,50$ , manifestement incorrecte physiquement :

l'eau domine à ces dilutions et rend la solution pratiquement neutre.

- Pour  $C_b \lesssim 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  il faut toujours résoudre la cubique (ou inclure  $K_e$ ) pour obtenir un résultat fiable.
- Si  $C_b \gtrsim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la quadratique suffit généralement.

On trouve aussi des fois les démonstration avec le  $K_a$  :

**1) Approximation usuelle (on néglige l'autoprotolyse de l'eau) :**

En posant  $[\text{OH}^-] = C_b\alpha = y$  et en négligeant  $K_e$ ,

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{y^2}{C_b - y} \\ \Rightarrow \frac{y^2}{C_b - y} &= \frac{K_e}{K_a} \implies K_a y^2 = K_e(C_b - y) \\ K_a y^2 + K_e y - K_e C_b &= 0, \end{aligned}$$

d'où la solution positive

$$y = \frac{-K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C_b}}{2K_a}$$

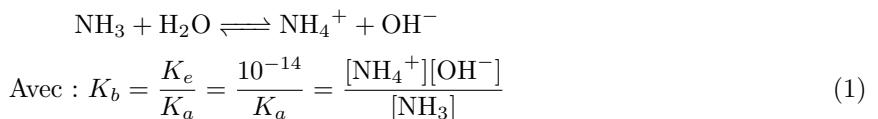
Substitution numérique avec  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,56 \times 10^{-10}$  :

$$y \approx 3,1617 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\log y \approx 8,5001 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 8,5001 = 5,4999$$

**Remarque :** ce résultat ( $\text{pH} = 5,50$ ) est contre-intuitif, il correspond à la prise en compte **seule** de la dissociation de la base sans l'autoprotolyse de l'eau ; pour des solutions aussi diluées il faut impérativement tenir compte de  $K_e$ .

**2) Solution exacte (on tient compte de l'autoprotolyse de l'eau  $K_e$ ) :** L'ammoniac est une base faible, mais ici  $C_b \ll K_b$ , ce qui signifie qu'il est très dilué. Dans ce cas, le pH est principalement influencé par l'eau, mais la base apporte une légère contribution.

a) **Équilibres à considérer :**



**Et :**



b) **Bilan des espèces :**

- Conservation de la matière :  $[\text{NH}_3]_{eq} + [\text{NH}_4^+]_{eq} = C_b$
- Électroneutralité :  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

c) **Approximation :** Comme  $C_b$  est très faible, on s'attend à ce que le pH soit proche de 7.

$$\text{D'après l'électroneutralité : } [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Or,  $[\text{NH}_4^+]$  peut être exprimé en fonction de  $K_a$  et  $C_b$ . Pour une base faible très diluée :

$$[\text{NH}_4^+] \approx \frac{K_b C_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{\frac{K_e}{K_a} C_b}{\frac{K_e}{K_a} + [\text{OH}^-]} = \frac{K_e C_b}{K_e + K_a [\text{OH}^-]} \quad (4)$$

d) **Méthode exacte :** De l'électroneutralité avec substitution de (4) dans (3) :

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\frac{K_e C_b}{K_e + K_a y} + \frac{K_e}{y} = y$$

Comme  $K_a = 5,56 \times 10^{-10}$  et  $y \approx 10^{-7}$ , on a  $K_a y \approx 5,56 \times 10^{-17} \ll 10^{-14}$ , donc :

$$\frac{10^{-14} C_b}{K_e} + \frac{K_e}{y} \approx y$$

$$y^2 - C_b y - K_e = 0$$

**Résolution :**

$$y = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} = 1,0158 \times 10^{-7}$$

Ainsi,  $[\text{OH}^-] \approx 1,0158 \times 10^{-7} \text{ M}$ , donc  $\text{pOH} = -\log(1,0158 \times 10^{-7}) \approx 6,993$ .

$$\text{pH} = 14 - 6,993 = 7,007$$

Le pH est très légèrement supérieur à 7 en raison de la présence de la base faible.

$$\boxed{\text{pH} \approx 7,007}$$

**Pour les plus curieux : approche mathématique détaillée :**

- a) **Bilan des espèces :**
    - **Conservation de la matière :**  $[\text{NH}_3]_{eq} + [\text{NH}_4^+]_{eq} = [\text{NH}_3]_0 = C_b$
    - **Électroneutralité :**  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
  - b) **Approximation et développement :** Comme  $C_b$  est très faible, on s'attend à ce que le pH soit proche de 7.
- D'après l'électroneutralité :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] - \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$$

D'après la conservation de la matière :

$$[\text{NH}_3]_{eq} = C_b - [\text{NH}_4^+]_{eq} = C_b - \left( [\text{OH}^-] - \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \right)$$

Expression de  $K_b$  en fonction de  $[\text{OH}^-]$  :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\left( [\text{OH}^-] - \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \right) [\text{OH}^-]}{C_b - [\text{OH}^-] + \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}} = \frac{[\text{OH}^-] ([\text{OH}^-]^2 - K_e)}{C_b [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]^2 + K_e}$$

Équation cubique finale :

$$\begin{aligned} K_b (C_b [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]^2 + K_e) &= [\text{OH}^-] ([\text{OH}^-]^2 - K_e) \\ K_b C_b [\text{OH}^-] - K_b [\text{OH}^-]^2 + K_b K_e &= [\text{OH}^-]^3 - K_e [\text{OH}^-] \\ [\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (K_b C_b + K_e) [\text{OH}^-] - K_b K_e &= 0 \end{aligned}$$

Pour une base faible très diluée, la concentration en ions  $\text{OH}^-$  est solution de l'équation cubique :

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (K_b C_b + K_e) [\text{OH}^-] - K_b K_e = 0$$

**Résolution approchée :**

L'équation cubique peut être simplifiée en négligeant les termes en  $[\text{OH}^-]^3$  et  $[\text{OH}^-]^2$  car  $[\text{OH}^-]$  est petit pour une base faible diluée.

On obtient alors :

$$-(K_b C_b + K_e) [\text{OH}^-] - K_b K_e \approx 0$$

Soit :

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b C_b + K_e$$

D'où la solution :

$$\boxed{[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b + K_e}}$$

$$\text{pH} = 14 + \log(\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-8,5} + 10^{-14}}) = 7,5$$

## Cas particulier des solutions très diluées

Lorsque les solutions acides ou basiques sont extrêmement diluées ( $C < 10^{-6}$  M), l'autoprotolyse de l'eau devient significative et ne peut plus être négligée. Le pH se rapproche légèrement de 7. Dans les solutions très diluées, l'eau n'est plus un simple solvant mais il participe activement à l'équilibre acido-basique. Son influence devient prépondérante lorsque les concentrations deviennent comparables à  $10^{-7}$  M.

### La logique des calculs de pH

En chimie acido-basique, une vérité fondamentale émerge : toute solution aqueuse contient un **dialogue constant** entre les espèces acides et basiques. Ce dialogue suit des règles précises que nous avons explorées :

- **Deux grandes familles** s'opposent et se complètent : les **acides** (donneurs de protons) et les **bases** (accepteurs de protons)
- **Deux personnalités** caractérisent chaque famille : les **forts** qui s'engagent complètement dans la réaction, et les **faibles** qui hésitent et établissent un équilibre délicat
- **Deux facteurs maîtres** déterminent le pH final :
  - La **quantité** présente (la concentration  $C$ ) : plus on met d'acide ou de base, plus l'effet est marqué
  - La **force** intrinsèque ( $K_a$  ou  $K_b$ ) : capacité naturelle à libérer ou capturer des protons

La beauté de ce système réside dans son **équilibre dynamique** : quand un acide faible est très concentré, il peut influencer le pH presque comme un acide fort. À l'inverse, un acide fort très dilué se rapproche du pH de l'eau pure.

Cette compréhension nous permet de **prédire** et **calculer** le pH dans des situations variées, de la solution ultra-acide à la solution ultra-basique, en passant par toutes les nuances intermédiaires. Chaque calcul de pH raconte ainsi l'histoire de cet équilibre subtil entre concentration et force, entre engagement total et hésitation mesurée.

Pour mieux cerner une problématique et trouver le pH je vous présente la règle d'or :

- a) **Je choisis mon camp** : **Acide** ou **Base** ?
- b) **Je choisis mon arme** : **Fort** (simple) ou **Faible** (calcul) ?
- c) **Je vérifie la concentration** : C'est **Normal** ou **Très dilué** ? **l'eau intervient** (cherche le terme  $K_e$  ou  $\sqrt{\dots + K_e}$ ).

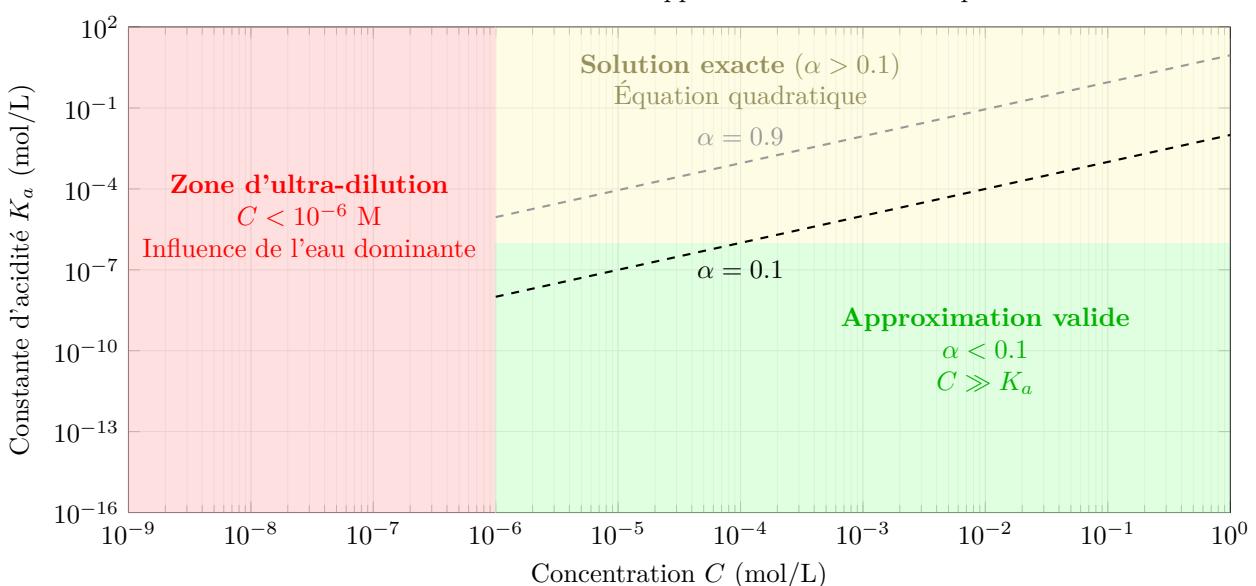
Le tableau ci-dessous résume les équations principales pour le calcul du pH des solutions acides et basiques. Les formules sont choisies en fonction du type de soluté et de son degré de dissociation  $\alpha$  ainsi les cas de forte dilution.

**Note** : Pour les bases faibles, les deux formules dans chaque cas sont mathématiquement équivalentes. La première utilise la constante de basicité  $K_b$ , tandis que la seconde utilise la constante d'acidité  $K_a$ .

**Table 2.12.** – Formules de calcul du pH en solution aqueuse (à 25 °C).

Type de solution	Conditions	Équation du pH (astuce mnémotechnique)
Acide fort		$\text{pH} = -\log C_A$ (Fort = Facile)
Base forte		$\text{pH} = 14 + \log C_B$ (Base = Bonus +14)
Acide faible		$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$ (faible = demi-formule)
Base faible	$\alpha < 0,1$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_b)$
		$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$
Acide faible	$\alpha > 0,1$	$\text{pH} = -\log \left( \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \right)$
Base faible		$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C_b}}{2K_a} \right)$
		$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \right)$
Acide fort ultra-dilué	$C < 10^{-6}$	$\text{pH} = -\log \left( \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} \right)$
Base forte ultra-diluée		$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} \right)$
Acide faible ultra-dilué	$C_a \ll K_a$	$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_a C_a + K_e)$
	solution générale	$\text{pH} = -\log \left( \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a + 4K_e}}{2} \right)$
Base faible ultra-diluée	$C_b \ll K_b$	$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log (K_b C_b + K_e)$
	solution générale	$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b + 4K_e}}{2} \right)$

Domaines de validité des approximations acido-basiques



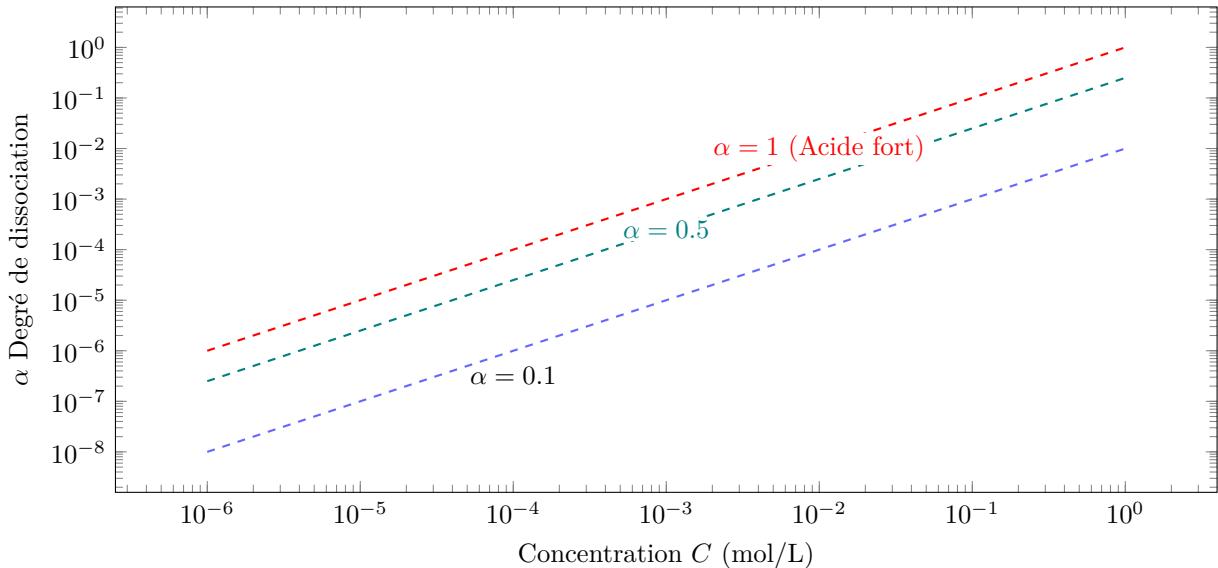
**Figure 2.2.** – Diagramme des domaines de validité des approximations acido-basiques

**Attention**

Comment utiliser ce diagramme :

- Localisez votre système : Placez le point  $(C, K_a)$  sur le diagramme
- Identifiez la zone : Déterminez dans quelle zone colorée il se trouve
- Appliquez la méthode : Utilisez les formules recommandées pour cette zone
- Vérifiez la cohérence : Le pH calculé doit être physiquement plausible

Exemple : Acide acétique  $C = 0.1 \text{ M}$ ,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \rightarrow$  Zone verte (approximation valide)



## Chapitre 3.

### Dosage Acido Basique :

En chimie, il ne suffit pas de savoir quelles substances sont présentes dans un échantillon (Avec l'étude qualitative) ; il est souvent crucial de savoir en quelle quantité elles s'y trouvent (Avec l'étude quantitative). Pensez à une recette de cuisine : dire qu'il faut "un peu de sel" est très différent de prescrire "5 grammes de sel". Le premier cas est qualitatif (on identifie l'ingrédient), le second est quantitatif (on mesure sa quantité). Le dosage, ou quantification, est précisément le passage de la théorie ("le fer est présent dans cette eau") à la pratique ("il y a 0,2 milligramme de fer par litre d'eau"). Sans cette mesure précise, la chimie resterait une science descriptive. Le dosage nous permet de prendre des décisions rapides : un médecin peut diagnostiquer une maladie grâce au taux de glucose dans le sang, un ingénieur peut vérifier si l'eau d'une rivière est potable, et un industriel peut s'assurer qu'un médicament contient la bonne dose de principe actif. En somme, doser, c'est donner un sens et une valeur à nos observations chimiques pour agir sur le monde réel.

#### De la théorie à la pratique : pourquoi doser ?

Imaginez un médecin qui reçoit les résultats d'une analyse de sang. Savoir que "le glucose est présent" dans l'échantillon est une information qualitativement intéressante, mais cliniquement inutile. En revanche, savoir que la concentration de glucose est de 1,2 gramme par litre est une donnée chiffrée, objective, qui permet de poser un diagnostic de diabète et de décider d'un traitement. C'est toute la différence entre décrire et agir. Le dosage, ou quantification, est ce pont indispensable entre la présence d'une molécule et son impact biologique. En tant que futurs professionnels de santé, vous serez confrontés chaque jour à des résultats de dosages : pour prescrire le bon médicament à la bonne posologie, pour surveiller l'évolution d'une maladie, ou pour garantir la pureté d'un composé en pharmacie. Doser, c'est donc traduire le langage de la chimie en une décision médicale, pharmaceutique ou biologique pertinente.

#### L'importance des dosages en chimie analytique

Si la chimie analytique est l'art de l'investigation au service des sciences de la vie, le dosage en est la preuve irréfutable. C'est l'outil qui transforme une suspicion en un fait mesurable, fondement de la médecine basée sur les preuves (evidence-based medicine). Son importance est omniprésente et critique dans vos futurs métiers :

- En médecine, le dosage est la clé du diagnostic et du suivi. Il permet d'évaluer la fonction rénale par le dosage de la créatinine, de confirmer une infarctus du myocarde en mesurant la troponine, ou d'ajuster les doses d'un médicament comme l'anticoagulant warfarine pour éviter les hémorragies ou les thromboses.
  - En pharmacie, il est essentiel à chaque étape du médicament. De la fabrication, où il faut vérifier que le principe actif est présent à la dose exacte promise, à la pharmacovigilance, où l'on dose le médicament dans le sang du patient (pharmacocinétique) pour comprendre son action et ses effets secondaires.
  - En chirurgie dentaire, les dosages garantissent la sécurité des soins, qu'il s'agisse de contrôler la concentration d'anesthésique local ou de vérifier la biocompatibilité et la composition des matériaux de comblement ou des prothèses.
  - En sciences de la vie, le dosage est un outil de recherche fondamental pour quantifier l'expression d'un gène, mesurer l'activité d'une enzyme ou suivre la consommation de nutriments par une culture cellulaire.
- Sans dosage, la pratique clinique ne serait qu'une série de conjectures. Le dosage fournit les chiffres, les seuils, les preuves qui permettent de passer de l'incertitude à une décision éclairée et sécuritaire pour le patient.

#### Vue d'ensemble de la démarche

Réaliser un dosage fiable, surtout sur un échantillon biologique complexe comme le sang ou la salive, n'est pas improvisé. Cela suit une méthodologie rigoureuse en quatre étapes, que vous devez maîtriser pour garantir la validité de vos résultats.

- 1) Définir le problème analytique : C'est le point de départ clinique ou biologique. La question n'est pas "que mesure-t-on?", mais "pourquoi mesure-t-on ça et dans quelle matrice?". Par exemple : "Quel est le taux de cholestérol LDL (lipoprotéine de basse densité) chez ce patient à risque cardiovasculaire?" ou "Quelle est la concentration en fluor dans ce dentifrice?". Cette définition conditionne tout le reste.
- 2) Choisir et préparer : On sélectionne la méthode de dosage la plus adaptée (spectrophotométrie, chromatographie, immuno-essai...) en fonction de l'analyte, de la complexité de l'échantillon (sang, urine, salive) et

de la précision requise. L'échantillon doit souvent être préparé : centrifugation du sang pour isoler le plasma, dilution, filtration... C'est une étape cruciale pour éviter les interférences.

- 3) Mesurer : C'est la phase expérimentale, où l'on met en œuvre la technique choisie. Que ce soit avec un automate d'analyse clinique ou un spectrophotomètre au laboratoire, cette étape demande une rigueur extrême dans la manipulation des réactifs et l'enregistrement du signal (une couleur, une lumière, un courant...).
- 4) Interpréter et conclure : Le signal brut est traduit en concentration par le calcul. Mais le travail ne s'arrête pas là. Le résultat doit être comparé à des intervalles de référence (les "normes") pour être interprété. La conclusion n'est pas "la concentration est X", mais "la concentration est X, ce qui est supérieur à la normale, suggérant telle pathologie". C'est le retour à la question initiale pour fournir une information utile et exploitable.

### Définition et objectifs

Un **dosage**, ou analyse quantitative, est l'ensemble des opérations qui permettent de déterminer la quantité précise d'une substance chimique spécifique, appelée **l'analyte**, présente dans un échantillon. Il ne s'agit pas de savoir *si* une molécule est présente ('une analyse qualitative), mais de répondre à la question : "**Combien ?**". Cette "combinaison" peut être exprimée de différentes manières : une masse (en grammes, en milligrammes), une concentration (en moles par litre, en gramme par litre), ou encore un volume.

Les objectifs d'un dosage sont variés mais toujours centrés sur la prise de décision. En sciences de la vie et en santé, un dosage permet de :

- **Diagnostiquer** : La concentration d'un marqueur biologique (comme la troponine pour un infarctus) permet de confirmer une pathologie.
- **Surveiller** : Suivre l'évolution d'une maladie ou l'efficacité d'un traitement en dosant régulièrement une molécule dans le sang.
- **Définir une posologie** : Ajuster la dose d'un médicament pour qu'elle soit thérapeutique sans être toxique.
- **Contrôler la qualité** : Vérifier qu'un médicament, un cosmétique ou un dispositif médical contient bien la quantité promise de principe actif et respecte les normes de sécurité.
- **Déetecter une toxicité** : Mesurer la concentration d'un poison ou d'un polluant dans un milieu biologique ou environnemental.

En résumé, le dosage transforme une présence chimique en une donnée chiffrée, essentielle pour tout raisonnement et toute action en médecine, pharmacie et biologie.

### Analogie : La recette de cuisine mystère

Pour bien comprendre le principe, imaginons que vous êtes un chef et que vous trouvez une recette de gâteau exceptionnelle... mais il manque une information cruciale. Pour le sucre, il est simplement écrit : "Ajoutez du sucre ". Si vous mettez une pincée, le gâteau sera fade. Si vous mettez tout le paquet, il sera immangeable. La recette est inutilisable sans la **quantité exacte** de sucre.

Dans cette situation :

**Votre pâte à gâteau** : est l'**échantillon** à analyser (le sang d'un patient, un flacon de médicament).

**Le sucre** : est l'**analyte**, la substance dont vous voulez connaître la quantité (le glucose, un antibiotique).

**Votre question "Combien de sucre dois-je mettre ? "** : est l'**objectif du dosage**.

**Votre balance de cuisine et votre verre doseur** sont les **instruments du laboratoire** (balance de précision, spectrophotomètre, etc.).

**Votre méthode pour trouver la bonne quantité** : (par exemple, goûter des préparations de référence avec des doses connues de sucre jusqu'à retrouver le goût parfait) est la **méthode de dosage** (comme une comparaison avec une courbe d'étalonnage).

Le dosage, c'est exactement ça : c'est l'opération qui vous permet de passer de "ajoutez du sucre "(une information vague et inutile) à "ajoutez **exactement 150 grammes de sucre**"(une information précise et actionnable). De la même manière, le médecin ne peut pas soigner un patient en sachant seulement qu'il a "du cholestérol " ; il a besoin de savoir qu'il en a "**2,5 g par litre**" pour prescrire le bon traitement.

### Le vocabulaire essentiel

Pour maîtriser les dosages, il faut d'abord parler la même langue. Certains termes sont fondamentaux et leur distinction est cruciale pour comprendre la démarche et éviter les erreurs d'interprétation.

### Solution à titrer et solution titrante

Imaginez que vous êtes un enquêteur devant un échantillon de sang suspect. Vous voulez savoir s'il contient une substance X et en quelle quantité.

**La solution à titrer** (ou solution titrée) est votre **échantillon inconnu**. C'est la solution qui contient l'analyte dont vous cherchez à déterminer la quantité. Dans notre analogie, c'est le flacon de sang prélevé chez le patient. Sa concentration en substance X est le "mystère" à résoudre.

**La solution titrante** est votre **outil de mesure**. C'est une solution dont on connaît **très précisément** la concentration. On l'ajoute progressivement (goutte à goutte) à la solution à titrer. C'est le "réactif révélateur" qui va réagir de manière prévisible avec la substance X.

En résumé : on a un volume connu de la **solution à titrer** (l'inconnu) et on y ajoute un volume mesuré de la **solution titrante** (le connu) pour trouver l'inconnu.

### Équivalence et point final

C'est la distinction la plus importante, et souvent la plus source de confusion. Pensez à un GPS.

**L'équivalence** est un **concept théorique, parfait**. C'est l'instant exact, mathématique, où les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques idéales. C'est-à-dire que la quantité de matière (en moles) de la solution titrante ajoutée est parfaitement suffisante pour consommer toute la quantité de matière de l'analyte dans la solution à titrer. Il n'en reste ni l'un ni l'autre. C'est comme les coordonnées GPS exactes de l'adresse que vous visez.

**Le point final** est une **notion expérimentale, concrète**. C'est l'instant que vous observez et qui vous indique que vous avez atteint (ou très légèrement dépassé) l'équivalence. Le plus souvent, ce signal est un **changement de couleur** brutal d'un indicateur coloré ajouté dans le mélange. C'est le moment où votre GPS vous annonce : "Vous êtes arrivé." En pratique, vous êtes peut-être à quelques mètres de la porte, mais c'est suffisant pour savoir que vous êtes à destination.

L'objectif de tout dosage est de choisir une méthode et un indicateur qui font que le **point final** (ce qu'on voit) soit le plus proche possible de l'**équivalence** (ce qui se passe vraiment).

### Saut de pH

Le saut de pH n'est pas un concept, mais un **phénomène observable**. C'est la signature, le signal d'alarme qui nous prévient que nous venons de franchir le point d'équivalence. Lors d'un dosage acido-basique, juste avant l'équivalence, la solution contient encore un peu d'acide (ou de base) qui "tamponne" le système et empêche le pH de varier beaucoup. Au moment précis de l'équivalence, tout l'acide (ou la base) a été neutralisé. Si vous ajoutez une seule goutte supplémentaire de la solution titrante (forte), cette goutte se retrouve "toute seule" dans un milieu neutre et provoque une variation **brutale et immense** du pH. C'est ce pic quasi vertical sur une courbe de dosage que l'on appelle le **saut de pH**. C'est ce saut qui provoque le changement de couleur de l'indicateur et nous permet de repérer le point final.

## 3.1. La réaction de dosage

Le dosage ne fonctionne pas avec n'importe quelle réaction chimique. Pour qu'une réaction puisse servir de base à un dosage fiable, elle doit impérativement respecter trois conditions, les "trois piliers" du dosage.

### Caractéristiques (totale, unique, rapide)

- Totale (ou quantitative)** : La réaction doit être complète. À la fin, il ne doit plus rester de réactifs (ou une quantité négligeable). Si la réaction est un équilibre, une partie des réactifs reste en solution et il est impossible de savoir quand on a ajouté "juste assez" de titrant.
  - **Analogie** : C'est comme remplir un seau qui n'a pas de trou. On sait qu'une fois plein, tout l'eau qu'on verse dedans débordera. Si le seau est percé (réaction non totale), il ne se remplira jamais complètement.
- Unique (ou univoque)** : La solution titrante ne doit réagir **qu'avec** l'analyte qui nous intéresse. Si elle réagit aussi avec d'autres composés présents dans l'échantillon (des impuretés, le solvant...), la mesure sera faussée car on dosera plusieurs choses à la fois sans le savoir.
  - **Analogie** : C'est avoir une clé qui n'ouvre qu'une seule serrure. Si votre clé ouvre aussi la porte de votre voisin, vous ne saurez jamais quelle porte vous avez réellement ouverte.
- Rapide** : La réaction doit être instantanée, ou du moins très rapide. Si la réaction est lente, vous ajouterez du titrant en attendant que la réaction précédente se termine, et vous dépasserez largement le point d'équivalence sans même vous en rendre compte.
  - **Analogie** : C'est conduire une voiture avec des freins qui réagissent immédiatement. Si vous appuyez sur la pédale et que la voiture met 10 secondes à s'arrêter, vous dépasserez toujours votre point d'arrêt.

## Comment choisir la bonne réaction ?

Le choix de la réaction n'est pas le fruit du hasard, il découle de la nature de l'analyte. La démarche est la suivante :

- a) **Identifier la famille chimique** de l'analyte : est-ce un acide ? une base ? un oxydant ? un réducteur ? un ion métallique ?
- b) **Sélectionner le type de réaction** correspondant :
  - Acide + Base → Réaction acido-basique
  - Oxydant + Réducteur → Réaction d'oxydo-réduction (redox)
  - Ion métallique + Ligand → Réaction de complexation
  - Deux ions qui forment un précipité → Réaction de précipitation
- c) **Vérifier que la réaction choisie** respecte bien les trois piliers (totale, unique, rapide). Pour cela, on se base sur des données connues (constantes d'équilibre, potentiels redox, etc.) et l'expérience.

## Éléments de correction pour l'exercice :

- a) **Oui.** La réaction est totale (acide fort/base forte), unique (pas d'autres réactifs) et instantanée. C'est le dosage parfait.
- b) **Non, ou c'est compliqué.** Le problème est le critère d'**unicité**. La soude réagira avec l'acide acétique mais aussi avec les acides aminés. On ne dosera pas que le vinaigre.
- c) **Non.** Le problème est le critère de **totalité**. La double flèche ( $\rightleftharpoons$ ) indique un équilibre. La réaction n'est pas complète, il restera toujours des ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres, ce qui rend impossible la détermination d'un point d'équivalence net.

## 3.2. Suivi pH-métrique : La Théorie

### 3.2.1. Le principe du suivi pH-métrique

#### Pourquoi mesurer le pH ?

Lors d'un dosage acido-basique, les molécules (acide et base) sont invisibles. Comment savoir où nous en sommes dans la réaction ? Comment savoir quand nous avons atteint le point d'équivalence sans un indicateur coloré qui changerait de manière imprécise ? La réponse est de suivre un **signal** qui dépend directement de la réaction. Le pH est ce signal.

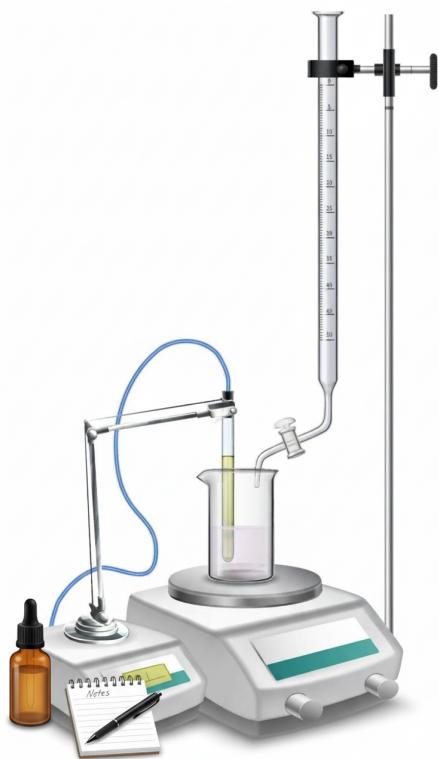
En mesurant le pH de la solution en continu avec une électrode, nous avons un "thermomètre" de l'acidité. Chaque goutte de titrant ajoutée modifie la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ), et donc le pH. En suivant cette évolution, nous ne faisons pas que lire des nombres : nous observons en direct le "combat" entre l'acide et la base. Le pH-mètre est notre œil, celui qui nous permet de voir l'invisible et de transformer une réaction chimique en une courbe, un objet d'étude concret et analysable.

#### La courbe $\text{pH} = f(V)$ : "carte d'identité" du dosage

Si le pH-mètre est notre œil, la courbe de dosage, qui trace le pH en fonction du volume de titrant ajouté (notée  $\text{pH} = f(V)$ ), est le cerveau qui interprète l'information. Cette courbe n'est pas un simple graphique ; c'est la véritable **carte d'identité** du dosage. Pour que cette « carte d'identité » soit exploitable, il faut donc construire la courbe  $\text{pH} = f(V)$  à partir de mesures fiables : à chaque volume  $V$  de titrant ajouté, on relève le pH après stabilisation, en resserrant les ajouts au voisinage du saut de pH afin de déterminer  $V_{\text{eq}}$  avec précision.

#### Protocole expérimental :

1. Réaliser le montage suivant ([Fig. 3.1](#)).
2. Rincer puis remplir la burette graduée avec la solution titrante.
3. Prélever **10,0 mL** de solution à titrer à l'aide d'une pipette jaugée et d'une propipette, puis l'introduire dans le bêcher.
4. Introduire un barreau aimanté dans le bêcher, le placer sur l'agitateur magnétique, puis immerger l'électrode du pH-mètre (sans qu'elle touche le barreau).
5. Mettre en route l'agitateur magnétique, allumer le pH-mètre et relever le pH initial ( $V = 0$ ).
6. Ajouter un volume  $\Delta V$  de solution titrante, attendre la stabilisation de l'affichage, puis relever le pH et le volume total  $V$  versé.
7. Répéter l'étape précédente en notant le couple ( $V, \text{pH}$ ) après chaque ajout.



**Figure 3.1.** — Montage de pH métrie

8. Au voisinage du saut de pH, effectuer des ajouts par paliers de **0,5 mL**, en relevant ( $V, pH$ ) après chaque ajout.
9. Lorsque le pH ne varie plus de manière importante, reprendre des ajouts par paliers de **1,0 mL**, en relevant ( $V, pH$ ) après chaque ajout.
10. Tracer la courbe  $pH = f(V)$  afin de déterminer  $V_{eq}$  (volume à l'équivalence).

Pensez à un électrocardiogramme (ECG) pour un cœur. Pour un médecin, les pics et les creux de l'ECG racontent une histoire complète : le rythme, la force des contractions, les pathologies éventuelles. De la même manière, la courbe  $pH = f(V)$  raconte l'histoire complète de notre réaction :

- Le **point de départ** (le pH initial) nous dit si nous avons affaire à un acide fort ou faible.
- La **forme générale** de la courbe avant le saut nous renseigne sur la force de l'acide ou de la base que nous dosons.
- La **position** du grand saut de pH nous donne le volume de titrant nécessaire pour neutraliser l'analyte, et donc sa quantité : c'est le but du dosage !
- Un point très précis sur la courbe, que nous verrons plus loin, nous donne même le **pKa** de l'acide, une donnée fondamentale en pharmacie.

Apprendre à lire cette courbe, c'est comme apprendre à lire un ECG : c'est acquérir la capacité de diagnostiquer une réaction chimique avec précision et confiance.

### 3.2.2. Les quatre zones caractéristiques

La courbe de dosage n'est pas monotone. Elle peut être décomposée en quatre zones distinctes, comme les quatre actes d'une pièce de théâtre. Comprendre chaque zone, c'est comprendre la chimie qui se passe à chaque instant du dosage.

#### Phase 1 : Avant l'équivalence

- **Ce qui se passe** : Nous ajoutons le titrant (par exemple, une base forte) à notre solution à titrer (un acide). Mais il reste encore un large **excès d'acide** dans le bécher.
- **L'aspect de la courbe** : Le pH augmente, mais très lentement. La courbe a une pente douce.
- **Pourquoi** ? Nous sommes en présence d'une **solution tampon**. L'acide restant en grande quantité "absorbe" la base que nous ajoutons, limitant ainsi la variation du pH. C'est comme essayer de réchauffer une immense piscine avec une seule bouilloire : la température de l'eau (le pH) va à peine augmenter. La solution résiste au changement.

## Phase 2 : Le point de demi-équivalence

- **Ce qui se passe :** Nous avons ajouté **exactement la moitié** du volume de titrant nécessaire pour atteindre l'équivalence. À cet instant précis, la quantité d'acide restant ( $\text{HA}$ ) est égale à la quantité de sa base conjuguée formée ( $\text{A}^-$ ).
- **L'aspect de la courbe :** C'est un point particulier situé au milieu de la zone tampon. La courbe y est souvent la plus "plate".
- **Pourquoi est-ce un point clé ?** À cet instant, une relation magique apparaît : **le pH de la solution est égal au pKa de l'acide dosé** ( $\text{pH} = \text{pKa}$ ). C'est une méthode expérimentale extrêmement puissante pour déterminer le  $\text{pKa}$  d'une molécule, ce qui est crucial pour comprendre le comportement d'un médicament dans l'organisme (son absorption, son passage dans les membranes, etc.).

## Phase 3 : L'équivalence (le point clé !)

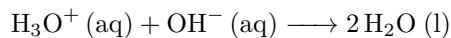
- **Ce qui se passe :** C'est le moment charnière. Toute la quantité d'acide initial a été neutralisée. Il n'y a plus d'acide  $\text{HA}$ , ni de base titrante. La solution ne contient que de l'eau et la base conjuguée  $\text{A}^-$ .
- **L'aspect de la courbe :** C'est le fameux **saut de pH**. La courbe est quasiment verticale. Le pH change de plusieurs unités en une seule goutte de titrant.
- **Pourquoi ?** Le pouvoir tampon a disparu ! Il n'y a plus d'acide pour neutraliser la base que l'on continue d'ajouter. La goutte de base forte "tombe" dans une solution qui ne peut plus la contrer, provoquant une explosion de pH. Le centre de ce saut vertical correspond au **volume équivalent** ( $V_{\text{eq}}$ ), la donnée la plus importante du dosage.

## Phase 4 : Après l'équivalence

- **Ce qui se passe :** Nous continuons d'ajouter la base titrante, mais maintenant elle est en **excès**. Le pH de la solution n'est plus contrôlé par l'acide initial (qui a disparu) mais par la base que nous ajoutons.
- **L'aspect de la courbe :** Après le saut, le pH augmente à nouveau, mais lentement, pour se stabiliser progressivement vers le pH de la solution titrante pure.
- **Pourquoi ?** La situation est symétrique de la Phase-1. Nous diluons progressivement notre excès de base dans un volume de plus en plus grand d'eau. La variation du pH devient de nouveau modérée. La courbe rejoint une asymptote qui correspond au pH de la solution de soude que nous ajoutons.

### 3.2.3. Le Dosage Acide Fort par une Base Forte : Le Duel Parfait

Le dosage acido-basique est l'une des méthodes les plus classiques et les plus pédagogiques de la chimie analytique. Il repose sur la réaction de neutralisation entre les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par un acide et les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  apportés par une base. Cette réaction est totale, rapide et stoechiométrique :



Dans ce cas précis, nous considérons le dosage d'un **acide fort** (par exemple  $\text{HCl}$ ) par une **base forte** (par exemple  $\text{NaOH}$ ). Un acide fort est totalement dissocié en solution aqueuse, de même qu'une base forte. Ainsi, la concentration initiale de l'acide correspond directement à la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et celle de la base correspond à la concentration en ions  $\text{OH}^-$ .

#### Pour mieux comprendre :

Imaginez un duel opposant deux combattants d'une puissance et d'une honnêteté absolues. Chaque coup porté est efficace, chaque défense est transparente. Il n'y a pas de ruse, pas de stratégie cachée, juste une confrontation pure et prévisible. C'est exactement ce qui se passe lors du dosage d'un acide fort par une base forte. C'est le cas d'école, le modèle de référence qui nous permet de comprendre tous les autres, plus complexes.

### Principe de l'expérience

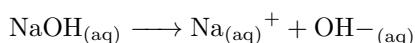
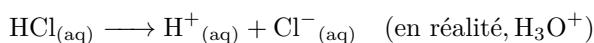
On place dans un bêcher un volume  $V_a$  d'acide fort de concentration  $C_a$ . On ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une solution de base forte de concentration  $C_B$ . À chaque ajout, la solution réagit immédiatement : les ions  $\text{OH}^-$  neutralisent une partie des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Le suivi du dosage peut se faire soit par indicateur coloré (comme la phénolphthaleine), soit par mesure du pH avec une sonde.

Imaginez un duel opposant deux combattants d'une puissance absolues. Chaque coup porté est efficace, une défense transparente. Il n'y a pas de ruse, pas de stratégie cachée, juste une confrontation pure et prévisible. C'est exactement ce qui se passe lors du dosage d'un acide fort par une base forte. C'est le modèle de référence qui nous permet de comprendre tous les autres cas, plus complexes.

Pour maîtriser ce dosage, nous devons répondre à quatre questions fondamentales : Qui sont les combattants ? Que reste-t-il après la bataille ? Comment se déroule le combat, étape par étape ? Et comment sait-on que le combat est terminé ?

### 3.2.4. Les Combattants : Des Acteurs "Honnêtes"

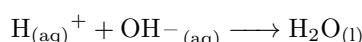
Un acide fort (comme l'acide chlorhydrique, HCl) et une base forte (comme l'hydroxyde de sodium, NaOH) sont dits " forts " car, une fois dans l'eau, ils ne font aucun mystère de leur identité. Ils se dissocient **totalelement et immédiatement** en ions.



Il n'y a pas d'équilibre, pas de molécules d'acide ou de base "en attente". Dès l'instant où ils sont dans la solution, ils sont présents à 100% sous forme d'ions, prêts à réagir. Cette transparence est la première clé de la simplicité de ce dosage.

### 3.2.5. L'Après-Bataille : Des "Spectateurs" Inoffensifs

La réaction entre les ions est tout aussi directe :



Que deviennent les autres ions,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ? Ils ne participent pas à la réaction. On les appelle des **ions spectateurs**. Ils sont comme les spectateurs dans un stade : ils sont présents, mais ils ne font pas le match. Plus important encore, ces ions sont chimiquement inertes vis-à-vis de l'eau. L'ion  $\text{Na}^+$  est un acide si faible qu'il est incapable d'arracher un proton à une molécule d'eau. L'ion  $\text{Cl}^-$  est une base si faible qu'elle ne capte jamais de proton.

Le produit de leur "association", le chlorure de sodium (NaCl), est donc un **sel neutre**. Dissous dans l'eau, il ne modifie pas le pH. C'est la deuxième clé, la plus importante : au moment précis où tout l'acide a réagi avec toute la base (l'équivalence), la solution ne contient plus que de l'eau et des ions spectateurs neutres. Le pH est donc celui de l'eau pure : 7.

### 3.2.6. Le Combat, Étape par Étape : L'Anatomie de la Courbe

Pour visualiser ce duel, suivons un exemple concret : nous dosons 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl)  $C_A = 0,1 \text{ M}$  avec de la soude (NaOH) avec une concentration de  $C_B = 0,1 \text{ M}$ , on remarque que c'est la même concentration, donc le volume nécessaire pour neutraliser tout l'acide est 10 mL

Équation de réaction	HCl	+	NaOH	$\rightleftharpoons$	NaCl	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial à $t_0$	$n_A$		$n_B$		0		—
	$C_A V_A$		$C_B V_B$		0		—
État d'équilibre à $t_{eq}$	$C_A V_A - C_B V_B$		0		$C_B V_B$		—

#### Phase 1 : Le Règne de l'Acide (Avant l'équivalence)

Au début du dosage, l'acide fort règne en maître dans le bécher. Chaque goutte de base ajoutée est immédiatement neutralisée par l'excès d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents. La balance penche encore largement en faveur de l'acide : le pH augmente, mais très lentement. La solution conserve un caractère fortement acide.

#### Calcul à $V = 1 \text{ mL}$ de NaOH ajouté

Équation de réaction	HCl	+	NaOH	$\longrightarrow$	NaCl	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$n_A$		$n_B$		0		solvant
	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$0,1 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	$9,0 \cdot 10^{-4}$		0		$0,1 \cdot 10^{-3}$		—
	Acide fort		Base forte		Sel neutre		

## Pourquoi raisonner en quantités de matière ?

Imaginez que vous préparez un cocktail : si vous versez un peu de sirop dans un verre, puis que vous ajoutez de l'eau, le goût sucré devient moins fort. La **concentration** en sucre a changé, mais la **quantité totale** de sucre dans le verre est restée la même.

C'est exactement ce qui se passe pendant un dosage :

- Quand on ajoute la solution de base, le **volume total augmente**.
- Toutes les **concentrations** sont donc **diluées** et changent constamment.
- En revanche, les **quantités de matière (en moles)** ne sont pas affectées par cette dilution.

## Méthode de calcul pas à pas

### 1. Calculer les quantités de matière initiales :

$$\text{Moles d'acide : } n_A = C_A V_A = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moles de base ajoutée : } n_B = C_B V_B = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### 2. Identifier l'espèce déterminante pour le pH :

Le mélange final contient :

- **Acide fort restant** : espèce active qui impose l'acidité
- **Sel neutre (NaCl)** : ions spectateurs qui n'influencent pas le pH

**Analyse du mélange à  $t_{eq}$  : qui détermine le pH ?** Avant tout calcul, il est essentiel d'identifier les espèces chimiques présentes dans le bêcher *après* la réaction c'est à dire à l'équilibre et de comprendre leur rôle.

Dans notre cas (avant l'équivalence), le mélange est constitué de :

- **Acide fort (HCl) restant** : C'est l'espèce **active**.
  - Il est totalement dissocié en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
  - C'est un **donneur de protons** puissant.
  - Il **impose** un milieu acide.
- **Sel (NaCl) formé** : C'est une espèce **spectatrice**.
  - Il provient de l'anion  $\text{Cl}^-$  (base conjuguée d'un acide fort, extrêmement faible).
  - Il provient du cation  $\text{Na}^+$  (acide conjugué d'une base forte, extrêmement faible).
  - Ces deux ions sont **totalement stables** dans l'eau et **n'interagissent pas** avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ .
  - Ils **n'influencent pas** le pH du milieu.

**Conclusion** : Le pH du mélange est **uniquement et entièrement** contrôlé par l'**acide fort restant**. Le sel, étant neutre, ne fait que "diluer" la solution sans participer à l'équilibre acido-basique.

L'équation adéquate pour calculer la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donc bien celle qui décrit la **dissociation totale d'un acide fort** :

### 3. Calculer le pH :

- Quantité d'acide restant :  $n_{\text{restant}} = n_A - n_B = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- Volume total :  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = 11,0 \text{ mL}$
- Concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{restant}}}{V_{\text{total}}} = \frac{9,0 \cdot 10^{-4}}{11,0 \cdot 10^{-3}} = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(8,18 \cdot 10^{-2}) \approx 1,09$$

## Interprétation

Le pH initial était de 1,00. Après ajout de 1 mL de base, le pH n'augmente que très légèrement à 1,09. Cette faible variation confirme que :

- Le mélange reste très acide
- Nous sommes encore loin du point d'équivalence
- L'acide fort restant domine toujours le milieu

## En résumé

En raisonnant avec les quantités de matière, vous suivez l'évolution réelle des réactifs, indépendamment de la dilution. Cette approche est essentielle pour calculer précisément le pH à chaque étape du dosage.

## Phase 2 : À la Demi-Équivalence ( $V_B = 5 \text{ mL}$ )

Nous approchons du milieu du dosage. La base forte gagne du terrain, mais le combat est encore serré. À ce stade, une moitié de l'acide initial a été neutralisée, tandis que l'autre moitié reste présente. Cette situation particulière crée un équilibre caractéristique.

### Calcul à $V = 5 \text{ mL}$ de NaOH ajouté

Équation de réaction	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$n_A$		$n_B$		0		solvant
	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		$5,0 \cdot 10^{-4}$		—
	Acide fort		Base forte		Sel neutre		

### Méthode de calcul pas à pas

#### 1. Calculer les quantités de matière initiales :

$$\text{Moles d'acide} : n_A = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moles de base ajoutée} : n_B = C_B V_B = 0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

#### 2. Identifier l'espèce déterminante pour le pH :

Le mélange final contient :

- Acide fort restant :  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol
- Sel neutre (NaCl) :  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol
- Pas de base forte : toute la base ajoutée a réagi

#### Situation particulière de la demi-équivalence

À ce point stratégique, nous observons que :

- La quantité d'acide restant égale la quantité de sel formé
- Exactement la moitié de l'acide initial a été neutralisée
- Le milieu reste acide, mais beaucoup moins qu'au début

#### 3. Calculer le pH :

- Quantité d'acide restant :  $n_{\text{restant}} = n_A - n_B = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- Volume total :  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = 15,0 \text{ mL}$
- Concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{restant}}}{V_{\text{total}}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{15,0 \cdot 10^{-3}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,33 \cdot 10^{-2}) \approx 1,48$$

### En résumé

La demi-équivalence représente un point charnière où exactement la moitié de l'acide initial a été consommée. Le pH a significativement augmenté par rapport au début du dosage, annonçant l'approche du point de virage.

## Phase 3 : Le Point d'Équivalence ( $V_B = 10 \text{ mL}$ )

Nous voici au moment crucial du dosage : le point d'équivalence. C'est l'instant où l'acide et la base ont été mélangés dans les proportions exactes de la réaction. Il n'y a plus ni excès d'acide, ni excès de base. Les deux armées se sont annihilées mutuellement dans un combat parfaitement équilibré.

## Calcul à $V = 10 \text{ mL}$ de NaOH ajouté

Équation de réaction	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$n_A$		$n_B$		0		solvant
	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	0		0		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Acide fort		Base forte		Sel neutre		

### Méthode de calcul pas à pas

#### 1. Calculer les quantités de matière initiales :

$$\text{Moles d'acide : } n_A = C_A V_A = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moles de base ajoutée : } n_B = C_B V_B = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Observation cruciale :** À l'équivalence,  $n_A = n_B$ . Les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques exactes.

#### 2. Analyse qualitative du mélange à l'équivalence

##### Que trouve-t-on dans le bêcher après la réaction ?

- Acide fort (HCl) : complètement consommé il ne reste plus une seule mole d'acide.
- Base forte (NaOH) : avec le même nombre de molécule que l'acide elle sera aussi absente dans le mélange final, donc il ne reste plus une seule mole de base.
- Eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : formée par la réaction, mais c'est le solvant
- Sel (NaCl) :  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de chlorure de sodium

##### Qui détermine le pH maintenant ?

Le sel NaCl est composé de :

- Ion  $\text{Na}^+$  : acide conjugué de NaOH (base forte), donc **acide extrêmement faible**
- Ion  $\text{Cl}^-$  : base conjuguée de HCl (acide fort), donc **base extrêmement faible**

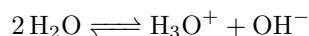
Ces deux ions sont **totallement spectateurs**. Aucun des deux ne réagit avec l'eau de manière significative. Ils n'ont **aucune influence** sur le pH.

### Calcul du pH à l'équivalence

#### 3. Quelle est l'espèce déterminante ?

Puisqu'il n'y a plus ni acide fort, ni base forte, et que le sel est neutre, le pH est contrôlé par... **l'eau pure !**

- Volume total :  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = 20,0 \text{ mL}$
- Dans une solution aqueuse, l'eau s'autoprotolyse :



- À  $25^\circ\text{C}$ , le produit ionique de l'eau est :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

- Dans l'eau pure,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7,00$$

### En résumé

Le point d'équivalence représente l'achèvement parfait de la réaction de neutralisation. C'est l'instant où acide et base, ayant été ajoutés en quantités stoechiométriquement équivalentes, ont totalement réagi pour donner un sel neutre et de l'eau. Le pH à l'équivalence pour un couple acide fort/base forte est toujours de 7,00 à  $25^\circ\text{C}$ .

## Phase 4 : Le Règne de la Base (Après l'équivalence)

Nous avons maintenant dépassé le point d'équivalence. La base forte, qui était auparavant le réactif limitant, devient l'espèce en excès. C'est un renversement complet de situation : la base prend le contrôle du milieu et impose son caractère basique.

### Calcul à $V = 15 \text{ mL}$ de NaOH ajouté

Équation de réaction	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	0		$0,5 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Acide fort		Base forte		Sel neutre		

### Méthode de calcul pas à pas

#### 1. Calculer les quantités de matière initiales :

$$\text{Moles d'acide : } n_A = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moles de base ajoutée : } n_B = C_B V_B = 0,1 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Observation cruciale :** Après l'équivalence,  $n_B > n_A$ . La base est maintenant en excès.

#### 2. Analyse qualitative du mélange

Que trouve-t-on dans le bêcher après la réaction ?

- Acide fort (HCl) : dissociation total
- Base forte (NaOH) : en excès ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol)
- Sel neutre (NaCl) :  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol
- Les ions  $\text{OH}^-$  de la base forte imposent le caractère basique

#### Qui détermine le pH maintenant ?

- La base forte en excès : elle est totalement dissociée et produit des ions  $\text{OH}^-$
- Le sel neutre (NaCl) : reste spectateur, sans influence sur le pH
- L'acide fort : a totalement disparu

### Calcul du pH après l'équivalence

#### 3. Calcul de la concentration en ions $\text{OH}^-$

- Quantité de base en excès :  $n_{\text{base excès}} = n_B - n_A = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- Volume total :  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = 25,0 \text{ mL}$
- Concentration en  $\text{OH}^-$  :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{base excès}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{25,0 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

#### 4. Calcul du pH

- On calcule d'abord le pOH :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,0 \cdot 10^{-2}) \approx 1,70$$

- Puis on déduit le pH :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,70 = 12,30$$

### Interprétation

#### Évolution complète du pH :

- À  $V_B = 0 \text{ mL}$  : pH = 1,00 (règne de l'acide)
- À  $V_B = 1 \text{ mL}$  : pH = 1,09 (acide dominant)
- À  $V_B = 5 \text{ mL}$  : pH = 1,48 (demi-équivalence)
- À  $V_B = 10 \text{ mL}$  : pH = 7,00 (équivalence - neutralité)
- À  $V_B = 15 \text{ mL}$  : pH = 12,30 (base dominante)

#### Caractéristiques de la zone après l'équivalence :

- La base forte en excès impose un pH basique
- Le pH augmente **beaucoup plus lentement** qu'autour de l'équivalence
- Chaque ajout supplémentaire de base dilue la solution, limitant l'augmentation du pH
- Le sel neutre présent ne fait qu'atténuer légèrement la basicité par dilution

### En résumé

Après l'équivalence, nous assistons à un renversement complet : la base forte, maintenant en excès, domine le milieu et impose un pH basique. Le calcul du pH se fait en déterminant la concentration de la base forte restante, exactement comme nous le faisions pour l'acide fort avant l'équivalence, mais en raisonnant avec les ions  $\text{OH}^-$  et le pOH.

### 3.2.7. Le Dosage Base Forte par un Acide Fort : La Révérence

#### 3.2.7.1. Une Symétrie Élégante

Si le dosage acide fort-base forte était un duel entre deux combattants égaux, le dosage base forte-acide fort en est la **révérence** - le même combat, mais vu depuis l'autre côté du miroir.

**Pour l'étudiant avisé :** Vous maîtrisez déjà l'essentiel, La courbe de dosage est le **mirroir parfait** de la précédente, symétrique par rapport au point ( $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ , pH = 7).

#### 3.2.7.2. Le Scénario Inversé

Notre nouveau protagoniste :

- Dans le bêcher : Volume  $V_b$  de base forte (ex : NaOH 0,1 M)
- Dans la burette : Acide fort (ex : HCl 0,1 M)
- Réaction : Identique !  $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

#### 3.2.7.3. Les Quatre phases

- Phase 1 - Le Règne de la Base** (Avant équivalence)
  - pH initial élevé ( $\approx 13$  pour NaOH 0,1 M)
  - Chaque goutte d'acide neutralise une partie des  $\text{OH}^-$
  - **Le pH diminue lentement**
- Phase 2 - La Démi-Équivalence**
  - Moment charnière où la moitié de la base a été neutralisée
  - pH = ? **À vous de jouer !** (Indice : pOH =  $-\log[\text{OH}^-]$  restant)
- Phase 3 - L'Équivalence**
  - **Même point !**  $V_{eq} = V_b$ , pH = 7,00
  - Solution neutre : uniquement sel + eau
  - **Virage brutal** du pH
- Phase 4 - Le Règne de l'Acide** (Après équivalence)
  - L'acide fort en excès impose l'acidité
  - **Le pH diminue lentement** vers 1-2

#### 3.2.7.4. La Courbe Miroir

Point	Dosage Acide→Base	Dosage Base→Acide
Début	pH ≈ 1	pH ≈ 13
Demi-éq.	pH ≈ 1,5	pH ≈ 12,5
Équivalence	pH = 7	pH = 7
Fin	pH ≈ 12-13	pH ≈ 1-2

### 3.2.8. Le Dosage Acide Faible par une Base Forte :

Contrairement au dosage acide fort-base forte qui était un "duel parfait" entre deux combattants transparents, le dosage d'un acide faible par une base forte introduit une dimension stratégique supplémentaire. L'acide faible, comme l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH, ne révèle pas immédiatement toute sa force. Il dissimule une partie de son potentiel, créant des équilibres complexes et des zones tampons qui rendent ce dosage plus subtil et plus riche en enseignements.

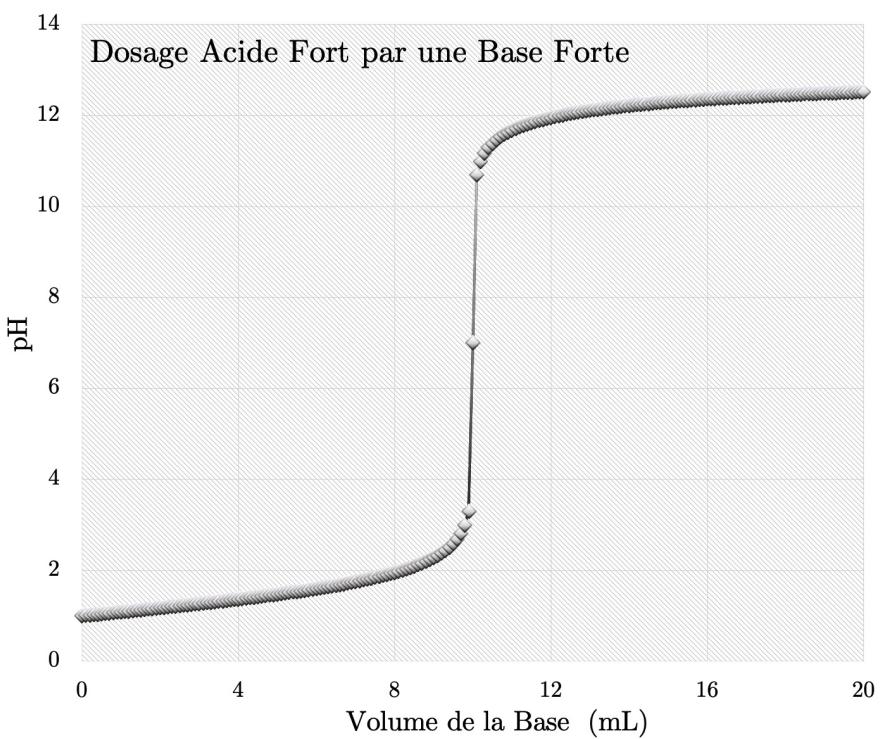


Figure 3.2. – Dosage de HCl par NaOH

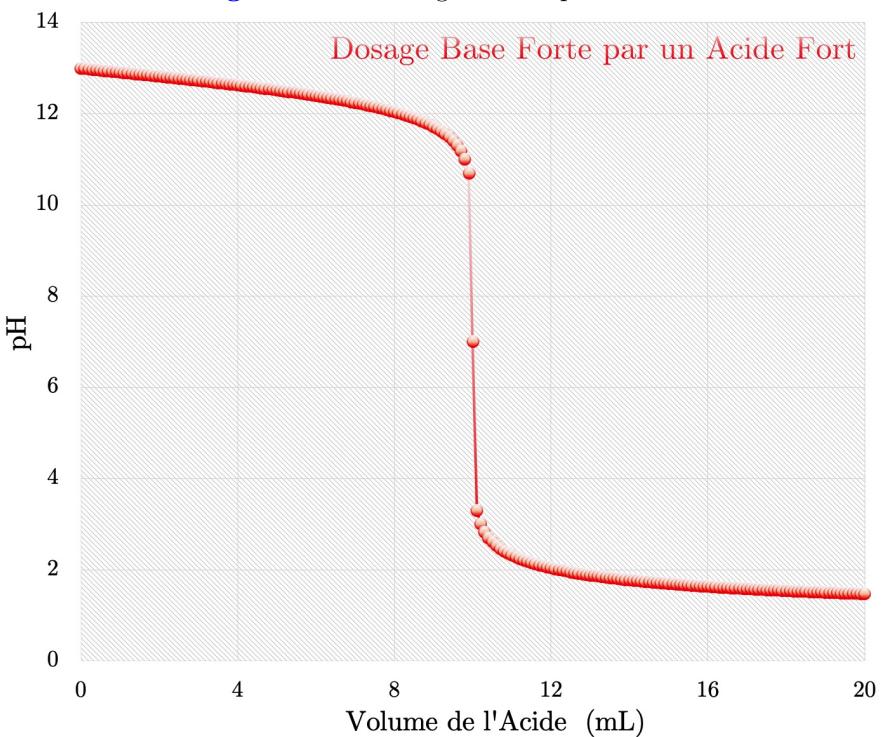
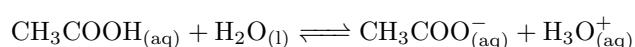


Figure 3.3. – Dosage de NaOH par HCl

### 3.2.8.1. Les Combattants : Un Acide "Stratège" et une Base "Brutale"

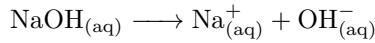
**L'acide faible ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) : un combattant équilibré** Un acide faible n'est que partiellement dissocié en solution aqueuse. Il établit un équilibre dynamique :



Cet équilibre est caractérisé par sa constante d'acidité  $K_a$  :

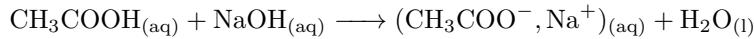
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \text{avec} \quad \text{p}K_a = 4,74$$

**La base forte (NaOH) : la force transparente** Comme précédemment, la base forte se dissocie totalement :



### 3.2.8.2. Le Mécanisme Réactionnel "Une Neutralisation Progressive" :

La réaction de dosage s'écrit :



Cette réaction est totale ( $K \gg 1$ ), mais son déroulement est plus complexe que dans le cas acide fort-base forte.

Cette complexité provient de la **nature équilibrée** de l'acide faible. Contrairement à un acide fort qui livre instantanément tous ses protons, l'acide acétique maintient un équilibre dynamique qui évolue progressivement au cours du dosage. Chaque ajout de base forte ne neutralise pas seulement les protons libres, mais **déplace cet équilibre** selon le principe de Le Chatelier, forçant la dissociation de nouvelles molécules d'acide. Ce mécanisme séquentiel crée une **zone tampon étendue** où le pH varie peu, et conduit inévitablement à un **pH basique à l'équivalence** dû à l'hydrolyse de l'acétate formé  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . C'est cette progression continue des équilibres que nous allons maintenant analyser en détail à travers les différentes zones caractéristiques du dosage.

### 3.2.8.3. Étude Détaillée des Différentes phases du Dosage

Considérons le dosage de  $V_a = 10 \text{ mL}$  d'acide acétique  $C_a = 0,1 \text{ M}$  par de la soude  $C_B = 0,1 \text{ M}$ .

#### Phase 1 : Avant l'Équivalence :

La zone avant l'équivalence se caractérise par un excès d'acide faible. On peut la diviser en deux sous-phases distinctes :

**Première sous-phase : La solution d'acide faible pure ( $V_B = 0 \text{ mL}$ )** À ce stade initial, nous avons une solution d'acide acétique pure. Le pH est déterminé uniquement par l'équilibre de dissociation de l'acide faible, le pH se calcule par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2,87$$

**Deuxième sous-phase : La zone tampon ( $0 < V_B < V_{eq}$ )** Dès la première goutte de base ajoutée ( $V_B > 0$ ), la situation change radicalement. Nous entrons dans le domaine de la solution tampon, où coexistent l'acide faible restant et sa base conjuguée formée. Cette zone, qui s'étend jusqu'à l'équivalence, présente des propriétés remarquables de résistance aux variations de pH que nous allons explorer en détail.

#### Situation à $V_B = 1 \text{ mL}$ (Début du Dosage)

Équation de réaction	CH <sub>3</sub> COOH	+	NaOH	→	CH <sub>3</sub> COONa	+	H <sub>2</sub> O
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$9,0 \cdot 10^{-4}$		0		$1,0 \cdot 10^{-4}$		—
	Acide faible		Base forte		Sel Basique		

À ce stade précoce du dosage, nous sommes en présence d'un mélange entre l'acide faible CH<sub>3</sub>COOH et l'acétate de sodium CH<sub>3</sub>COONa. Ce sel, en solution aqueuse, fournit :

- Un ion spectateur Na<sup>+</sup> qui n'influence pas le pH
- L'ion acétate CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, base conjuguée de l'acide acétique

donc nous avons un acide faible et sa base conjuguée, et c'est exactement la définition d'une solution tampon :

#### Bilan des espèces actives :

- Acide faible restant :  $9,0 \times 10^{-4}$  mol
- Base conjuguée formée :  $1,0 \times 10^{-4}$  mol
- Volume total :  $V_{\text{total}} = 11,0$  mL

Alors l'application de la relation de Henderson-Hasselbalch est prépondérante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,74 + \log \left( \frac{0,1}{0,9} \right) = 4,74 - 0,95 = 3,79$$

**Interprétation** Le pH a augmenté de 2,87 à 3,79, et la solution commence à développer des propriétés tampon. Avant de passer à la phase suivante, il est très important de faire une brève connaissance avec la solution Tampon :

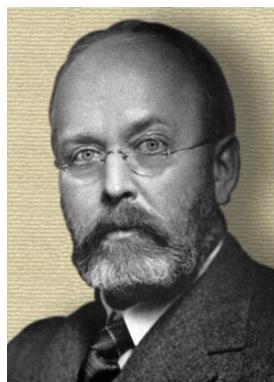
#### Les Solutions Tampons : Origine et Propriétés

##### Définition Solution Tampon : L'Équilibre Sage

Une solution tampon est un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée, sinon une base faible avec son acide conjugué qui coexistent en harmonie, formant un duo complémentaire, tel un sage régulateur, maintenant le pH relativement constant. Son secret réside dans sa double capacité à neutraliser les assauts acides par sa base conjuguée et les assauts basiques par son acide faible, maintenant ainsi un pH remarquablement stable grâce à cet équilibre dynamique calculé.

**Origine de l'équation de Henderson-Hasselbalch** : L'équation qui doit son nom à deux scientifiques qui, indépendamment, ont marqué le début du 20<sup>ème</sup> siècle par leurs travaux fondateurs :

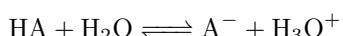
**Lawrence Joseph Henderson** (1908) - Biochimiste américain qui, le premier, formula une équation décrivant l'équilibre acide-base dans le sang. Travaillant sur la régulation du pH sanguin et le rôle du bicarbonate, il établit la relation fondamentale entre les concentrations d'acide et de base conjuguée.



Henderson & Hasselbalch

**Karl Albert Hasselbalch** (1916) - Médecin et chimiste danois qui, reprenant les travaux de Henderson, eut l'idée géniale d'appliquer la fonction logarithme à l'équation originale. Cette transformation donna à la relation sa forme moderne et pratique que nous utilisons aujourd'hui.

**Évolution mathématique** : Considérons l'équilibre acide-base générique :



$$\text{La constante d'acidité s'écrit : } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{Équation originale de Henderson (1908) : } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{Transformation de Hasselbalch (1916) : } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

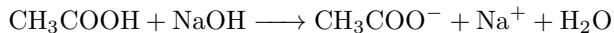
##### À retenir

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right) \quad (3.1)$$

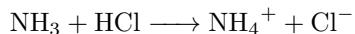
Cette équation, née de préoccupations physiologiques sur la régulation du pH sanguin, est devenue un outil universel en chimie des solutions, trouvant des applications bien au-delà du domaine médical qui l'avait vue naître.

**Conditions pour former une solution tampon efficace** Pour qu'une solution tampon déploie son bouclier protecteur, quatre conditions essentielles doivent être réunies :

- **La bonne équipe** : Présence simultanée des deux partenaires du couple acide-base conjugué. Il faut avoir des concentrations significatives des deux formes, acide ( $\text{HA}$ ) et base ( $\text{A}^-$ ). Cette équipe peut se former de quatre façons :
  - **Mélange direct** d'un acide faible avec sa base conjuguée.
  - **Mélange direct** d'une base faible avec son acide conjugué.
  - **Neutralisation partielle d'un acide faible par une base forte** : On ajoute une quantité limitée de base forte à un excès d'acide faible. La base forte est entièrement consommée (réactif limitant), générant la base conjuguée, tandis qu'une partie de l'acide faible reste non neutralisée. telque :



- **Neutralisation partielle d'une base faible par un acide fort** : On ajoute une quantité limitée d'acide fort à un excès de base faible. L'acide fort est entièrement consommé (réactif limitant), générant l'acide conjugué, tandis qu'une partie de la base faible reste non neutralisée. telque :



- **La parfaite harmonie** : Un rapport des concentrations équilibré. Le pouvoir tampon est maximal lorsque  $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$  ( $\text{pH} = \text{p}K_a$ ). Le tampon reste efficace pour des rapports compris entre 0,1 et 10, soit pour un intervalle de  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ .
- **La force numérique** : Des concentrations absolues suffisantes. Des concentrations élevées (typiquement 0,01 M à 1 M) assurent une meilleure capacité tampon, comme une armée plus nombreuse peut mieux résister aux assauts.
- **Le terrain favorable** : Un  $\text{p}K_a$  approprié. Le  $\text{p}K_a$  de l'acide doit être proche du pH souhaité pour la zone tampon, garantissant que les deux formes soient présentes en quantités significatives.

**En résumé** : Une solution tampon efficace nécessite la bonne équipe chimique, en harmonie numérique, suffisamment concentrée et opérant sur son terrain de prédilection !

**Mécanisme d'action du tampon** L'efficacité du tampon repose sur sa double capacité à neutraliser :

- **Les ajouts de base forte** :



L'acide faible consomme les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés.

- **Les ajouts d'acide fort** :



La base conjuguée consomme les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutés.

**Application à notre dosage acide acétique/soude** Dans notre cas, le couple tampon est  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec  $\text{p}K_a = 4,74$ . Pendant toute la phase avant l'équivalence ( $0 < V_B < 10 \text{ mL}$ ), nous créons naturellement une solution tampon dont les propriétés expliquent :

- La faible variation de pH dans cette zone
- La courbure caractéristique de la courbe de dosage
- L'importance particulière de la demi-équivalence

**Capacité tampon et zone d'efficacité** La capacité tampon est maximale à la demi-équivalence et décroît lorsqu'on s'éloigne de cette condition. Dans notre dosage, la zone tampon efficace s'étend approximativement de  $\text{pH} = 3,74$  à  $\text{pH} = 5,74$  ( $\text{p}K_a \pm 1$ ).

Cette compréhension approfondie des solutions tampons nous permet maintenant d'analyser avec plus de pertinence le point particulier de la demi-équivalence.

## Phase 2 à $V_B = 5 \text{ mL}$ (Demi-Équivalence)

Équation de réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NaOH}$	→	$\text{CH}_3\text{COONa}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		$5,0 \cdot 10^{-4}$		—
	Acide faible		Base forte		Sel Basique		

**Correction importante :** À la ligne "État final", il faut lire "Acide faible" et "Sel basique" pour être cohérent avec la chimie de l'acide acétique.

**Analyse détaillée de ce point remarquable** À la demi-équivalence, nous atteignons une situation d'équilibre parfaite qui présente des caractéristiques exceptionnelles :

- Égalité stoechiométrique parfaite :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Exactement la moitié de l'acide initial a été convertie en sa base conjuguée.

- Relation de Henderson-Hasselbalch simplifiée :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,74 + \log(1) = 4,74$$

Le logarithme de 1 étant nul, le pH devient **indépendant des concentrations absolues** et égale exactement le  $\text{p}K_a$ .

- **Pouvoir tampon maximal** : La solution présente des propriétés tampon **optimales**. La capacité à résister aux variations de pH est à son maximum car toute addition d'acide ou de base sera neutralisée avec la même efficacité par les deux formes du couple.
- **Importance expérimentale** : Ce point est crucial en laboratoire car il permet de déterminer expérimentalement le  $\text{p}K_a$  d'un acide faible avec une grande précision, simplement en mesurant le pH à la demi-équivalence.
- **Équilibre dynamique parfait** : Le système atteint un état d'équilibre où les vitesses de protonation et de déprotonation sont parfaitement équilibrées, créant une stabilité pH-métrique remarquable.

**Conséquence fondamentale** La demi-équivalence représente le **point d'inflexion** de la courbe de dosage où la dérivée de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  change de comportement. C'est le moment où le système tampon exhibe toute son efficacité protectrice.

À la demi-équivalence, nous observons une situation remarquable :

- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
- Le pH est égal au  $\text{p}K_a$  de l'acide :
- La solution présente des propriétés **tampon optimales**

**Situation à  $V_B = 8 \text{ mL}$**

Équation de réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NaOH}$	→	$\text{CH}_3\text{COONa}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$8,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$0,2 \cdot 10^{-3}$		0		$8 \cdot 10^{-4}$		—
	Acide faible		Base forte		Sel Basique		

**Analyse quantitative détaillée**

- Bilan matière après réaction :

Acide acétique restant :  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Acétate de sodium formé :  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{Rapport } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{8,0}{2,0} = 4,0$$

Volume total :  $V_{\text{total}} = 10 + 8 = 18 \text{ mL} = 0,018 \text{ L}$

- Application de la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,74 + \log \left( \frac{4,44 \times 10^{-2}}{1,11 \times 10^{-2}} \right) = 4,74 + 0,60 = 5,34$$

**Interprétation physique et chimique**

- **Éloignement de la demi-équivalence** : Nous sommes maintenant dans une situation où la base conjuguée domine largement ( $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4 \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$ ).

- **Pouvoir tampon encore efficace** : Bien que diminué par rapport à la demi-équivalence, le pouvoir tampon reste significatif car le rapport des concentrations (4 :1) est encore dans la zone d'efficacité (entre 0,1 et 10).
- **Évolution du pH** : Par rapport à la demi-équivalence ( $\text{pH} = 4,74$ ), le pH a augmenté de 0,60 unité, ce qui correspond exactement au logarithme du rapport des concentrations.
- **Approche de l'équivalence** : À  $V_B = 8 \text{ mL}$ , nous avons consommé 80% de l'acide initial. Il ne reste plus que 20% de l'acide à neutraliser pour atteindre le point d'équivalence.

**Perspective** Cette situation illustre comment la relation de Henderson-Hasselbalch nous permet de prédire avec précision l'évolution du pH dans la zone tampon, même lorsque nous nous éloignons des conditions optimales de la demi-équivalence.

### Phase 3 : Le Point d'Équivalence ( $V_B = 10 \text{ mL}$ )

Équation de réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NaOH}$	→	$\text{CH}_3\text{COONa}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	0		0		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Acide faible		Base forte		Sel Basique		

**Le Renversement de Situation** À l'équivalence, nous assistons à une transformation fondamentale :

- Disparition complète de l'acide acétique initial.
- Consommation totale de la base forte ajoutée.
- Apparition exclusive de l'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**Pourquoi un pH Basique à l'Équivalence ?** Contrairement au dosage acide fort par une base forte où le pH à l'équivalence est neutre ( $\text{pH} = 7$ ), ici l'équivalence donne un pH **basique** ( $\text{pH} > 7$ ), pour la simple raison c'est que l'ion acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est la **base conjuguée** d'un acide faible. En solution aqueuse, il subit une réaction d'hydrolyse avec l'eau :  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$  Cette réaction libère des ions  $\text{OH}^-$ , rendant la solution basique.

### Calcul Détaillé du pH

a) Concentration de l'acétate :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{n_{\text{sal formé}}}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

b) Constante de basicité  $K_b$  :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \times 10^{-10}$$

Cette relation fondamentale relie la basicité de l'acétate à l'acidité de l'acide acétique.

c) Concentration en  $\text{OH}^-$  :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C} = \sqrt{5,56 \times 10^{-10} \times 0,05} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Application de la formule des bases faibles à la concentration  $C$ .

d) pOH et pH :

$$\text{pOH} = -\log(5,27 \times 10^{-6}) = 5,28$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 5,28 = 8,72$$

**Conclusion** Le point d'équivalence marque la fin de la zone tampon et le début d'une dominance basique. Le pH de 8,72 témoigne de l'hydrolyse de l'ion acétate et constitue une preuve expérimentale de la faiblesse de l'acide acétique initial.

## Phase 4 : Après l'Équivalence ( $V_B = 15 \text{ mL}$ )

<b>Équation de réaction</b>	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NaOH}$	→	$\text{CH}_3\text{COONa}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
<b>État initial (mol)</b>	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$		0		—
<b>État final (mol)</b>	0		$5,0 \cdot 10^{-4}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Acide faible		Base forte		Sel Basique		

**Le Renversement Complet de Situation** Après l'équivalence, nous assistons à un changement de régime fondamental :

- Disparition totale de l'acide acétique initial
- Apparition d'un excès de base forte NaOH
- Présence résiduelle de l'acétate de sodium formé

**Pourquoi la Base Forte Domine-t-elle ?** Dans cette zone, deux espèces basiques coexistent :

- La base forte NaOH : Totalement dissociée, elle impose sa basicité
- L'ion acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  : Base faible, son influence est négligeable devant la base forte.

Le pH est donc **exclusivement contrôlé ou imposé** par l'excès de base forte, selon le même principe que dans le dosage acide fort base forte.

### Calcul Détaillé du pH

$$\text{Concentration en } \text{OH}^- : [\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_{\text{total}}} = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,025} = 0,020 \text{ mol/L}$$

$$\text{Calcul du pOH} : \text{pOH} = -\log(0,020) = -\log(2,0 \times 10^{-2}) = 1,70$$

$$\text{Calcul du pH} : \text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 1,70 = 12,30$$

**Conclusion** Après l'équivalence, le système perd sa complexité et se comporte comme une simple solution de base forte. La courbe de dosage rejoint asymptotiquement celle du dosage acide fort-base forte, marquant la fin du comportement spécifique des acides faibles.

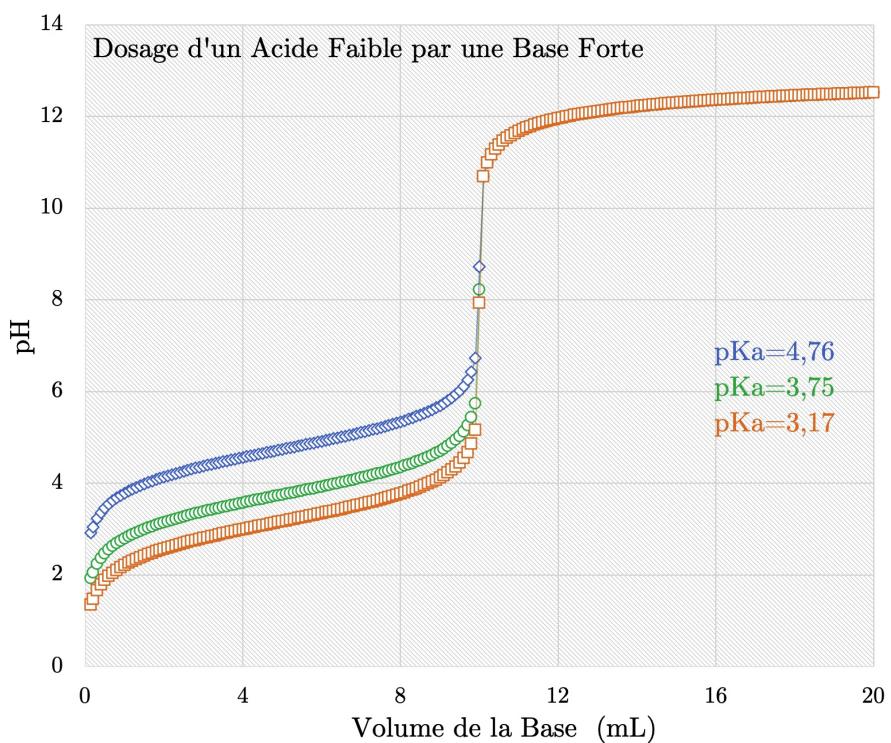
### Caractéristiques Remarquables du Dosage Acide Faible-Base Forte

- **Zone tampon** : Entre le début du dosage et l'équivalence, le mélange acide faible/sa base conjuguée constitue une solution tampon
- **Demi-équivalence** : Point où  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , crucial pour la détermination expérimentale du  $\text{p}K_a$
- **Équivalence basique** : Le pH à l'équivalence est supérieur à 7 en raison de l'hydrolyse de l'ion acétate
- **Saut de pH moins marqué** : La variation de pH autour de l'équivalence est moins brutale que dans le cas acide fort-base forte

Acide faible	Base conjuguée	pK <sub>a</sub>	K <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> COOH (acide acétique)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ion acétate)	4,76	$1,8 \times 10^{-5}$
HCOOH (acide formique)	HCOO <sup>-</sup> (ion formiate)	3,75	$1,8 \times 10^{-4}$
HF (acide fluorhydrique)	F <sup>-</sup> (ion fluorure)	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$

**Le comportement des acides faibles dans un dosage avec une base forte :** Ce graphe comparatif révèle plusieurs enseignements fondamentaux sur le dosage des acides faibles :

- **Impact du pK<sub>a</sub> sur la position de la courbe** : Plus le pK<sub>a</sub> est faible, plus la courbe est décalée vers les pH bas en début de dosage. L'acide fluorhydrique (HF, pK<sub>a</sub> = 3,17) commence à pH ≈ 2,0 alors que l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, pK<sub>a</sub> = 4,76) débute à pH 2,9.
- **Zones tampons caractéristiques** : Chaque courbe présente un **palier** centré sur son pK<sub>a</sub> respectif. C'est dans cette zone que le pouvoir tampon est maximal, où le pH varie peu malgré l'ajout de base.
- **Points de demi-équivalence** : Le **point d'inflexion** de chaque courbe correspond exactement au pK<sub>a</sub> de l'acide (pH = pK<sub>a</sub> lorsque  $V_B = \frac{V_{eq}}{2}$ ). Ce point est crucial pour la détermination expérimentale des constantes d'acidité.
- **pH à l'équivalence** : Contrairement aux acides forts, tous les pH à l'équivalence sont **supérieurs à 7**. Plus l'acide est faible (pK<sub>a</sub> élevé), plus le pH à l'équivalence est basique : HF (≈ 8,2) < HCOOH (≈ 8,5) < CH<sub>3</sub>COOH (≈ 8,7).



**Figure 3.4.** – Dosage d’acides faibles ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  et  $\text{HF}$ ) par  $\text{NaOH}$

- **Saut de pH à l’équivalence** : L’amplitude du saut pH-métrique diminue lorsque le  $\text{pK}_a$  augmente. Les acides plus faibles donnent des transitions **plus progressives**, ce qui rend le repérage du point équivalent plus délicat.

#### Remarques importantes :

- **Précision du dosage** : Les acides avec des  $\text{pK}_a$  plus élevés ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) présentent des sauts de pH moins nets, réduisant la précision du repérage de l’équivalence.
- **Validation expérimentale** : Ces courbes confirment la relation fondamentale  $\text{pH} = \text{pK}_a$  à la demi-équivalence, permettant de vérifier la cohérence des mesures expérimentales.

Cette comparaison visuelle illustre parfaitement comment la constante d’acidité  $K_a$  influence toutes les caractéristiques d’un dosage acide-base : position initiale, zone tampon, pH à l’équivalence et netteté du virage. Elle souligne l’importance de connaître le  $\text{pK}_a$  pour optimiser les conditions opératoires d’un dosage.

#### Conclusion

Le dosage d’un acide faible par une base forte illustre parfaitement l’importance des équilibres acido-basiques et des solutions tampons. Contrairement au cas acide fort-base forte où le pH à l’équivalence est toujours 7, ici le pH à l’équivalence dépend de la force de l’acide faible utilisé. Cette étude montre la richesse et la complexité des systèmes acido-basiques en solution aqueuse.

Phases dosage acide par base forte	$V_B$ (mL)	pH Acide Fort	pH Acide Faible
Initial	0	1,00	2,87
Demi-équivalence	5	1,48	4,74
Équivalence	10	7,00	8,72
Après équivalence	15	12,30	12,30

**Table 3.1.** – Comparaison des pH lors du dosage d’un acide fort et d’un acide faible Par une base forte.

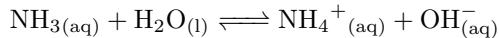
#### 3.2.9. Le Dosage Base Faible par un Acide Fort : La Symétrie Inversée

Contrairement au dosage précédent où l’acide faible dictait sa loi, nous inversons maintenant les rôles : la base faible règne en maître dans le bécher, et l’acide fort joue l’assaillant progressif. Cette symétrie apparente cache

pourtant une dynamique unique où la base faible, telle l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , dévoile sa stratégie avec parcimonie, créant des équilibres subtils et des zones tampons basiques qui rendent ce dosage tout aussi fascinant.

### 3.2.9.1. Les Combattants : Une Base "Stratège" et un Acide "Brutal"

**La base faible ( $\text{NH}_3$ ) : une stratégie équilibrée** Une base faible n'est que partiellement protonée en solution aqueuse. Elle établit un équilibre dynamique :

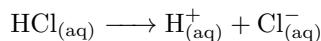


Cet équilibre est caractérisé par sa constante de basicité  $K_b$  :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_{4^+}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \text{avec } \text{p}K_b = 4,74$$

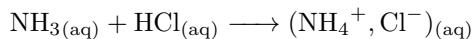
Soit pour le couple acide-base conjugué ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) :  $\text{p}K_a = 9,26$

**L'acide fort (HCl) : la force transparente** Comme précédemment, l'acide fort se dissocie totalement :



### 3.2.9.2. Le Mécanisme Réactionnel "Une Neutralisation Progressive" :

La réaction de dosage s'écrit :



Cette réaction est totale ( $K \gg 1$ ), mais son déroulement présente la même complexité stratégique que le cas précédent.

La complexité de ce dosage ne provient pas d'une "progression lente", mais de la superposition de deux équilibres acido-basiques qui interagissent. Analysons-le mécaniste :

- a) **L'Équilibre Fondamental de la Base Faible** : La solution initiale d'ammoniac n'est pas une simple solution d'ions  $\text{OH}^-$ . Elle est régie par l'équilibre de dissociation de la base faible :



La concentration initiale en ions  $\text{OH}^-$  est donc faible et dépend de cette constante  $K_b$ .

- b) **Le Mécanisme de Neutralisation et le Déplacement d'Équilibre** : Lors de l'ajout d'acide fort ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), les ions  $\text{OH}^-$  présents en solution sont les premiers à être neutralisés :



Cette consommation d'ions  $\text{OH}^-$  déplace l'équilibre (1) vers la droite, selon le principe de Le Chatelier. Pour compenser la perte de  $\text{OH}^-$ , de nouvelles molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$  sont protonées, générant à la fois des ions  $\text{NH}_4^+$  et des ions  $\text{OH}^-$ .

- c) **Conséquence : La Zone Tampon Basique** : Ce mécanisme de compensation est la définition même de l'effet tampon. Le couple  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  absorbe les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutés, ce qui explique pourquoi le pH varie très peu sur une large plage de volume d'acide ajouté. Le système résiste au changement de pH.
- d) **Le Point d'Équivalence : Un Renversement de Situation** : À l'équivalence, toute la base faible initiale ( $\text{NH}_3$ ) a été convertie en son acide conjugué ( $\text{NH}_4^+$ ). La solution ne contient donc plus de base, mais uniquement l'acide faible  $\text{NH}_4^+$  et des ions spectateurs. Cet ion  $\text{NH}_4^+$  est maintenant l'espèce majoritaire et impose son propre équilibre :



Puisque  $\text{NH}_4^+$  est un acide (même faible), il libère des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution. Par conséquent, le **pH à l'équivalence est obligatoirement acide**.

C'est donc la succession de ces deux régimes — un premier régime tampon dominé par le couple  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , suivi d'un second régime acide dominé par l'hydrolyse de  $\text{NH}_4^+$  — qui définit la courbe de pH de ce dosage.

### 3.2.9.3. Étude Détailée des Différentes phases du Dosage

Considérons le dosage de  $V_B = 10 \text{ mL}$  d'ammoniac  $C_B = 0,1 \text{ M}$  par acide chlorhydrique  $C_A = 0,1 \text{ M}$ .

## Phase 1 : Avant l'Équivalence :

La zone avant l'équivalence se caractérise par un excès de base faible. On peut la diviser en deux sous-phases distinctes :

**Première sous-phase : La solution de base faible pure ( $V_A = 0 \text{ mL}$ )** À ce stade initial, nous avons une solution d'ammoniac pure. Le pH est déterminé uniquement par l'équilibre de basicité de la base faible, le pH se calcule par :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_B} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2,87 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 2,87 = 11,13$$

**Deuxième sous-phase : La zone tampon ( $0 < V_A < V_{eq}$ )** Dès la première goutte d'acide ajoutée ( $V_A > 0$ ), la situation change radicalement. Nous entrons dans le domaine de la solution tampon basique, où coexistent la base faible restante et son acide conjugué formé. Cette zone, qui s'étend jusqu'à l'équivalence, présente des propriétés remarquables de résistance aux variations de pH.

### Situation à $V_A = 1 \text{ mL}$ (Début du Dosage)

Équation de réaction	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	→	$\text{NH}_4\text{Cl}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$9,0 \cdot 10^{-4}$		0		$1,0 \cdot 10^{-4}$		—
	Base faible		Acide fort		Sel acide		

À ce stade précoce du dosage, nous sommes en présence d'un mélange entre la base faible  $\text{NH}_3$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ce sel, en solution aqueuse, fournit :

- Un ion spectateur  $\text{Cl}^-$  qui n'influence pas le pH
- L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , acide conjugué de l'ammoniac

Nous avons donc une base faible et son acide conjugué, ce qui constitue exactement la définition d'une solution tampon :

#### Bilan des espèces actives :

- Base faible restante :  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- Acide conjugué formé :  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- Volume total :  $V_{\text{total}} = 11,0 \text{ mL}$

Alors l'application de la relation de Henderson-Hasselbalch est primordiale :

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+) + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 9,26 + \log\left(\frac{0,9}{0,1}\right)$$

$$\text{pH} = 9,26 + \log(9) = 9,26 + 0,95 = 10,21$$

#### Interprétation

- Le pH a diminué de 11,13 à 10,21
- La solution développe des propriétés tampon en milieu basique
- Le rapport  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  est encore élevé (9,0)
- La base faible domine largement le milieu

## Phase 2 à $V_A = 5 \text{ mL}$ (Demi-Équivalence)

Équation de réaction	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	→	$\text{NH}_4\text{Cl}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		—
État final (mol)	$5,0 \cdot 10^{-4}$		0		$5,0 \cdot 10^{-4}$		—
	Base faible		Acide fort		Sel acide		

**Analyse détaillée de ce point remarquable** À la demi-équivalence, nous atteignons une situation d'équilibre parfaite :

— Égalité stoechiométrique parfaite :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Exactement la moitié de la base initiale a été convertie en son acide conjugué.

— Relation de Henderson-Hasselbalch simplifiée :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 9,26 + \log(1) = 9,26$$

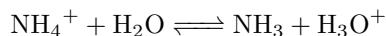
Le pH devient **indépendant des concentrations absolues** et égale exactement le  $\text{p}K_a$  du couple.

— Pouvoir tampon maximal : La solution présente des propriétés tampon **optimales** en milieu basique.

### Phase 3 : Le Point d'Équivalence ( $V_A = 10 \text{ mL}$ )

Équation de réaction	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	→	$\text{NH}_4\text{Cl}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	0		0		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Base faible		Acide fort		Sel acide		

**Pourquoi un pH Acide à l'Équivalence ?** Contrairement au dosage base forte-acide fort où le pH à l'équivalence est neutre ( $\text{pH} = 7$ ), ici l'équivalence donne un pH **acide** ( $\text{pH} < 7$ ), car l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  est l'**acide conjugué** d'une base faible. En solution aqueuse, il subit une hydrolyse :



Cette réaction libère des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , rendant la solution acide.

### Calcul Détailé du pH

a) Concentration de l'ammonium :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

b) Concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C} = \sqrt{5,56 \times 10^{-10} \times 0,05} = 5,27 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

c) Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log(5,27 \times 10^{-6}) = 5,28$$

### Phase 4 : Après l'Équivalence ( $V_A = 15 \text{ mL}$ )

Équation de réaction	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	→	$\text{NH}_4\text{Cl}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$		0		—
État final (mol)	0		$5,0 \cdot 10^{-4}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		—
	Base faible		Acide fort		Sel acide		

Le pH est contrôlé par l'excès d'acide fort :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,025} = 0,020 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,020) = 1,70$$

## Comparaison des Dosages Base Forte / Base Faible par Acide Fort

Phases dosage base par acide fort	$V_A$ (mL)	pH Base Forte	pH Base Faible
Initial	0	13,00	11,13
Demi-équivalence	5	12,52	9,26
Équivalence	10	7,00	5,28
Après équivalence	15	1,70	1,70

Table 3.2. – Comparaison des pH lors du dosage d'une base forte et d'une base faible par un acide fort

## Caractéristiques Remarquables du Dosage Base Faible-Acide Fort

- **Zone tampon basique** : Entre le début du dosage et l'équivalence
- **Demi-équivalence** : Point où  $\text{pH} = \text{p}K_a$  du couple acide-base
- **Équivalence acide** : Le pH à l'équivalence est inférieur à 7
- **Symétrie parfaite** avec le dosage acide faible-base forte

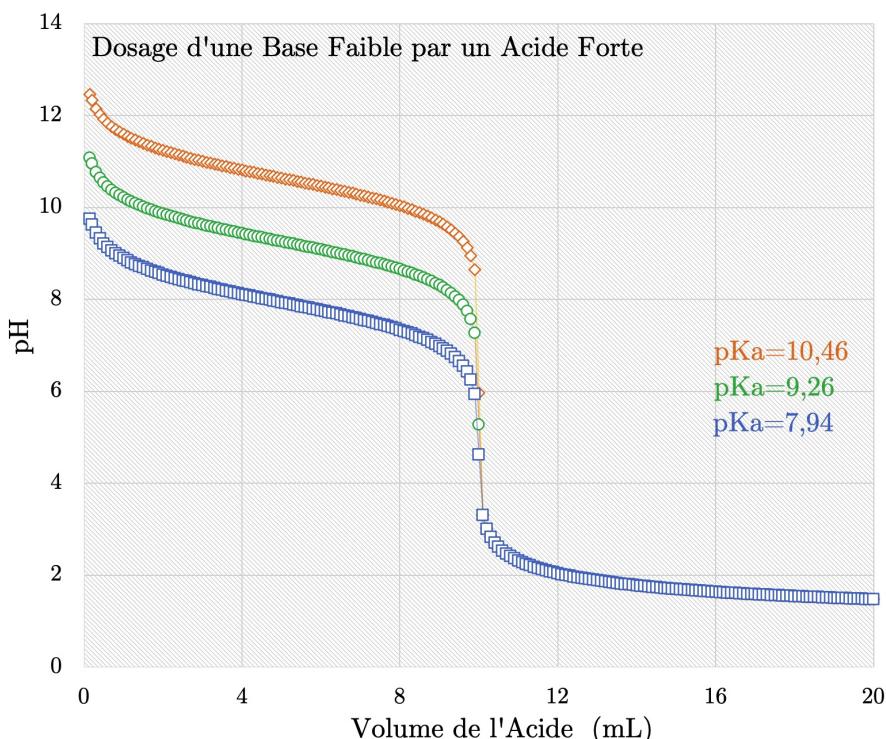


Figure 3.5. – Dosage d'acides faibles ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) par  $\text{HCl}$

Base faible	Acide conjuguée	$\text{p}K_a$	$K_a$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$ (méthylamine)	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (ion méthylammonium)	10,64	$2,3 \times 10^{-11}$
$\text{NH}_3$ (ammoniac)	$\text{NH}_4^+$ (ion ammonium)	9,26	$5,6 \times 10^{-10}$
$\text{N}_2\text{H}_4$ (hydrazine)	$\text{N}_2\text{H}_5^+$ (ion hydrazinium)	7,94	$1,2 \times 10^{-8}$

## Caractéristiques fondamentales du dosage base faible - acide fort

Le dosage d'une base faible par un acide fort présente des particularités remarquables qui le distinguent du cas base forte-acide fort :

- **Solution tampon** : Avant l'équivalence, le mélange base faible/son acide conjugué forme un système tampon qui résiste aux variations de pH
- **Demi-équivalence** : Point caractéristique où  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , permettant la détermination expérimentale de la constante d'acidité du couple acide-base
- **Équivalence** : Le pH au point équivalent est inférieur à 7 en raison de l'hydrolyse de l'acide conjugué formé

- **Transition progressive** : La variation de pH autour de l'équivalence est moins brutale que dans le cas base forte-acide fort

## Conclusion

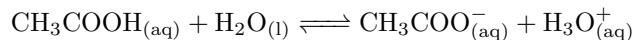
Le dosage base faible-acide fort complète magnifiquement notre panorama. Il illustre la belle symétrie des phénomènes acido-basiques tout en maintenant la richesse des équilibres chimiques qui rendent ces dosages si instructifs.

### 3.2.10. Le Dosage Acide Faible par Base Faible : Le Duel des Stratèges

Nous arrivons au cas le plus sophistiqué et le plus riche en enseignements : la rencontre de deux combattants "stratégies". Contrairement aux dosages précédents où un protagoniste imposait sa loi par sa force brute, nous assistons ici à un véritable duel tactique où l'acide faible et la base faible déplient toute leur subtilité. Chaque goutte ajoutée déclenche une cascade d'équilibres entrelacés, créant une chorégraphie chimique d'une complexité fascinante.

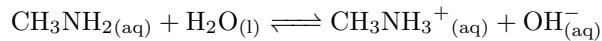
#### 3.2.10.1. Les Combattants : Deux Stratèges en Équilibre

L'acide faible ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) : Comme nous le connaissons déjà, l'acide acétique maintient son équilibre caractéristique :



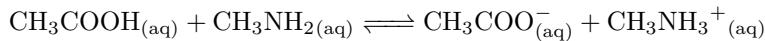
avec  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  et  $\text{p}K_a = 4,74$

La base faible ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) La méthylamine : L'ammoniac déploie sa propre stratégie d'équilibre :



avec  $K_b = 4,4 \times 10^{-4}$  et  $\text{p}K_b = 3,36 \Rightarrow \text{p}K_a = 10,64$

**Le Mécanisme Réactionnel : Une Danse d'Équilibres Entrelacés** La réaction globale s'écrit :



Contrairement aux dosages précédents où un réactif était toujours limitant, ici nous naviguons constamment dans un **régime d'équilibre**. La réaction n'atteint jamais la totalité car les constantes d'acidité et de basicité sont du même ordre de grandeur.

**Étude Détaillée des Différentes Situations** Considérons le dosage de  $V_A = 10 \text{ mL}$  d'acide acétique  $C_A = 0,1 \text{ M}$  par de la méthylamine  $C_B = 0,1 \text{ M}$ .

#### Phase 1 : Avant l'équivalence :

**Première sous-phase ( $V_B = 0 \text{ mL}$ )** Seul l'acide acétique est présent. Donc c'est très simple le pH est celui d'un acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,87$$

**Deuxième sous-phase ( $V_B = 1 \text{ mL}$ )** La zone tampon ( $0 < V_a < V_{eq}$ ) exactement pareil que la deuxième sous-phase du dosage acide faible par une base forte, un domaine de la solution tampon acide, ou deux espèces coexistentes de nature différente qui forme un couple Acide/Base conjuguée. et ça contenu dans le même rythme jusqu'à l'équivalence.

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
État initial (mol)	$1,0 \times 10^{-3}$		$0,1 \times 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,0 \times 10^{-3}) - x$		$(0,1 \times 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

### Important

**La Règle Générale et le spectre de possibilités :** Pour la réaction :  $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}^+$  **Démonstration :**

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{HB}^+]}{[\text{HA}][\text{B}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left( \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \right) \times \left( \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$
$$K = K_a(\text{HA}) \times \frac{1}{K_a(\text{HB}^+)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB}^+)}$$

**Passage à la notation logarithmique (pK)** En prenant le logarithme décimal de l'expression :

$$\log K = \log K_a(\text{HA}) - \log K_a(\text{HB}^+) \Rightarrow \text{p}K = \text{p}K_a(\text{HA}) - \text{p}K_a(\text{HB}^+)$$

**Et donc, en repassant à l'exponentielle :**

$$K = 10^{\text{p}K_a(\text{HA}) - \text{p}K_a(\text{HB}^+)} = 10^{\text{p}K_a(\text{acide conjugué de la base}) - \text{p}K_a(\text{acide})}$$

**Interprétation physique :**

- $\Delta \text{p}K_a = \text{p}K_a(\text{HB}^+) - \text{p}K_a(\text{HA})$
- $\Delta \text{p}K_a = 0 : K = 1$  (équilibre parfait)
- $\Delta \text{p}K_a = 1 : K = 10$  (légèrement favorisé)
- $\Delta \text{p}K_a = 2 : K = 100$  (nettement favorisé)
- $\Delta \text{p}K_a = 3 : K = 1000$  (très favorisé)
- $\Delta \text{p}K_a = 4 : K = 10^4$  (quasi-total)
- $\Delta \text{p}K_a = -1 : K = 0,1$  (légèrement défavorisé)
- $\Delta \text{p}K_a = -2 : K = 0,01$  (nettement défavorisé)

**Calcul détaillé des quantités à l'équilibre** Volume total :  $V = 11 \text{ mL} = 0,011 \text{ L}$

**Résolution :** Soit  $x$  l'avancement à l'équilibre (en mol). Les concentrations s'écrivent :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,011}$$
$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{0,1 \times 10^{-3} - x}{0,011}$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{x}{0,011}$$

L'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{\left( \frac{x}{0,011} \right)^2}{\left( \frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,011} \right) \left( \frac{0,1 \times 10^{-3} - x}{0,011} \right)}$$

**Le Spectre des Possibilités :**

— Réaction extrême défavorisé ( $\Delta \text{p}K_a = -6$ ) :



$$\Delta \text{p}K_a = 4,6 - 9,2 = -4,6 \Rightarrow K = 10^{-4,6} \approx 2,5 \times 10^{-5}$$

— Réaction équilibré ( $\Delta \text{p}K_a \approx 0$ ) Les 4 espèces coexistent en proportions comparables.



$$\Delta \text{p}K_a = 4,6 - 4,74 = -0,14 \Rightarrow K = 10^{-0,14} \approx 0,72$$

— **Notre cas** ( $\Delta pK_a = 5,9$ )

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74 \quad \text{et} \quad pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 10,64$$

$$\Delta pK_a = 10,64 - 4,74 = 5,90 \quad \Rightarrow \quad K = 10^{5,90} \approx 7,94 \times 10^5$$

$$K \approx 8 \times 10^5 \quad (\text{très fortement favorisé})$$

— **Réaction extrême favorisé** ( $\Delta pK_a = 6$ )

$$\text{HF } (pK_a = 3,17) + \text{NH}_3 \quad (pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,26)$$

$$\Delta pK_a = 9,26 - 3,17 = 6,09 \quad \Rightarrow \quad K = 10^{6,09} \approx 1,2 \times 10^6$$

C'est l'un des cas les plus favorisés entre acides/bases faibles courants.

#### Règle pratique pour les dosages :

- $\Delta pK_a > 4$  : Dosage possible avec saut de pH net
- $2 < \Delta pK_a < 4$  : Dosage difficile, saut de pH flou
- $\Delta pK_a < 2$  : Dosage impossible pratiquement

**Résolution de l'équation d'équilibre** On considère l'équation :

$$7,94 \times 10^5 = \frac{x^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x)(0,1 \times 10^{-3} - x)}.$$

**1. Mise sous forme polynomiale** En posant :

$$a = 1,0 \times 10^{-3}, \quad b = 0,1 \times 10^{-3}, \quad K = 7,94 \times 10^5,$$

on développe :

$$K(ab - (a+b)x + x^2) = x^2.$$

#### 2. Réorganisation de l'équation

$$Kab - K(a+b)x + Kx^2 = x^2 \quad \Rightarrow \quad (K-1)x^2 - K(a+b)x + Kab = 0.$$

#### 3. Substitution numérique

$$A = K - 1 = 7,94 \times 10^5 - 1 \approx 7,94 \times 10^5,$$

$$B = -K(a+b) = -7,94 \times 10^5 \times (1,1 \times 10^{-3}) = -873,4,$$

$$C = Kab = 7,94 \times 10^5 \times (1,0 \times 10^{-7}) = 0,0794.$$

On obtient donc :

$$7,94 \times 10^5 x^2 - 873,4x + 0,0794 = 0.$$

#### 4. Calcul du discriminant

$$\Delta = B^2 - 4AC = (-873,4)^2 - 4 \times (7,94 \times 10^5) \times 0,0794.$$

$$\Delta = 7,626 \times 10^5 - 2,522 \times 10^5 = 5,104 \times 10^5.$$

$$\sqrt{\Delta} \approx 714,4.$$

#### 5. Calcul des racines

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{\Delta}}{2A} = \frac{873,4 \pm 714,4}{1,588 \times 10^6}.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{873,4 - 714,4}{1,588 \times 10^6} = 1,00 \times 10^{-4}, \\ x_2 = \frac{873,4 + 714,4}{1,588 \times 10^6} = 9,99 \times 10^{-4}. \end{cases}$$

**6. Choix de la solution physique** L'avancement  $x$  ne peut pas dépasser la plus petite des quantités initiales ( $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 0,1 \times 10^{-3}$  mol). Ainsi,  $x_2 > 0,1 \times 10^{-3}$  est impossible.

$$x = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

### 7. Bilan des quantités à l'équilibre

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{final}} = 1,0 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-4} = 9,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_3\text{NH}_2}^{\text{final}} = 0,1 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-4} = 0 \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{final}} = n_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+}^{\text{final}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$$

**Calcul des concentrations et du pH** Le volume total  $V = 11$  mL donne :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \frac{9,00 \times 10^{-4}}{0,011} = 8,18 \times 10^{-2} \text{ M} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \frac{1,00 \times 10^{-4}}{0,011} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

### Calcul du pH par l'équation de Henderson–Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = 4,74 + \log\left(\frac{9,09 \times 10^{-3}}{8,18 \times 10^{-2}}\right) = 4,74 + \log(0,111).$$

$$\text{pH} = 3,79.$$

### Vérification de la validité de l'approximation

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{K[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(9,09 \times 10^{-3})^2}{(7,94 \times 10^{-5})(8,18 \times 10^{-2})} \approx 1,3 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

Cette valeur est totalement négligeable, confirmant la validité de l'approximation de réaction totale.

**Observation importante** À  $V_B = 1$  mL :

- Rapport [base]/[acide] = 0,111 : le système tampon commence à se former.
- pH = 3,79 : augmentation modérée par rapport au pH initial (2,87).
- Réaction quasi-totale : la méthylamine ajoutée est entièrement convertie.
- Régime tampon émergent : coexistence d'acide faible et de sa base conjuguée.

Cette situation illustre le comportement typique d'un dosage en **régime tampon**, où le pH évolue lentement grâce à l'effet stabilisateur du couple acide/base conjuguée.

### Phase 2 : Démi-Equivalence à $V_B = 5$ mL : La Complexité Révélée

Équation	CH <sub>3</sub> COOH	+	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	↔	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$0,5 \cdot 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,0 \cdot 10^{-3}) - x$		$(0,5 \cdot 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

**Calcul détaillé des quantités à l'équilibre** Volume total :  $V = 15$  mL = 0,015 L

Résolution :

Soit  $x$  l'avancement à l'équilibre (en mol). Les concentrations s'écrivent :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,015} \\ [\text{CH}_3\text{NH}_2] &= \frac{0,5 \times 10^{-3} - x}{0,015} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{x}{0,015} \end{aligned}$$

L'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{0,015}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,015}\right) \left(\frac{0,5 \times 10^{-3} - x}{0,015}\right)}$$

**Résolution de l'équation d'équilibre** On considère l'équation :

$$7,94 \times 10^5 = \frac{x^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x)(0,5 \times 10^{-3} - x)}$$

On obtient donc :

$$7,94 \times 10^5 x^2 - 1191x + 0,397 = 0.$$

discriminant :

$$\Delta = B^2 - 4AC = (-1191)^2 - 4 \times (7,94 \times 10^5) \times 0,397 = 1,576 \times 10^5$$

$$\sqrt{\Delta} \approx 397,0$$

Calcul des racines :  $x = \frac{-B \pm \sqrt{\Delta}}{2A}$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{1191 - 397,0}{1,587998 \times 10^6} = 5,00 \times 10^{-4} \\ x_2 = \frac{1191 + 397,0}{1,587998 \times 10^6} = 1,00 \times 10^{-3} \end{cases}$$

**6. Choix de la solution physique** L'avancement  $x$  ne peut pas dépasser la plus petite des quantités initiales ( $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 0,5 \times 10^{-3}$  mol). Ainsi,  $x_2 > 0,5 \times 10^{-3}$  est impossible.

$$x = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

## 7. Vérification de cohérence chimique

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{final}} = 1,0 \times 10^{-3} - x = 5,0 \times 10^{-4} \\ n_{\text{CH}_3\text{NH}_2}^{\text{final}} = 0,5 \times 10^{-3} - x \approx 0. \\ n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{final}} = n_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+}^{\text{final}} = x = 5,0 \times 10^{-4}. \end{cases}$$

Le volume total  $V = 15$  mL donne :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{0,015} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx 1 \Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_a = 4,74.$$

L'avancement  $x \approx 5,0 \times 10^{-4}$  mol confirme que la réaction est **quasi totale** ( $K = 7,9 \times 10^5$ ), et que le mélange à mi-titrage forme un **tampon acide acétique / acétate d'ammonium**.

**Vérification de la validité de l'approximation :** À l'équilibre la constante s'écrit

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{HA}][\text{B}]},$$

d'où

$$[\text{B}] = [\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{K [\text{HA}]}.$$

Aux conditions du mi-titrage nous avons approximativement

$$[\text{A}^-] \approx [\text{BH}^+] \approx \frac{5,00 \times 10^{-4}}{0,015} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ M},$$

donc

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] \approx \frac{0,0333}{7,94 \times 10^5} \approx 4,2 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

La quantité résiduelle correspondante vaut

$$n_{\text{CH}_3\text{NH}_2}^{final} = [\text{CH}_3\text{NH}_2] \times V \approx 4,2 \times 10^{-8} \times 0,015 \approx 6,3 \times 10^{-10} \text{ mol},$$

ce qui est négligeable devant les autres quantités présentes. Cette valeur confirme que l'approximation de "réaction quasi totale" est parfaitement valide pour ce cas.

**Observation fondamentale :** À mi-parcours ( $V_B = 5 \text{ mL}$ ), le rapport  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] \approx 1$ , d'où

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$$

"La question que se pose maintenant est la suivante : au point de demi-équivalence, nous obtenons un  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , ce qui était prévisible pour un système tampon. Cependant, cette situation est différente de la première sous-phase où nous avions un acide faible pur. La méthode de calcul reste-t-elle la même pour tous les points avant l'équivalence ?"

### Phase 3 : L'Équivalence à $V_B = 10 \text{ mL}$ :

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
État initial (mol)	$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,0 \times 10^{-3}) - x$		$(1,0 \times 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

**Calcul détaillé des quantités à l'équilibre** Volume total :  $V = 20 \text{ mL} = 0,020 \text{ L}$

**Résolution :**

Soit  $x$  l'avancement à l'équilibre (en mol). Les concentrations s'écrivent :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,020} \\ [\text{CH}_3\text{NH}_2] &= \frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,020} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{x}{0,020} \end{aligned}$$

L'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{0,020}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \times 10^{-3} - x}{0,020}\right)^2}$$

**Résolution de l'équation d'équilibre** On considère l'équation :

$$7,94 \times 10^5 = \frac{x^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x)^2} \Rightarrow \sqrt{7,94 \times 10^5} = \frac{x}{1,0 \times 10^{-3} - x} \Leftrightarrow 891,1 = \frac{x}{1,0 \times 10^{-3} - x}$$

**Résolution**

$$891,1(1,0 \times 10^{-3} - x) = x$$

$$8,911 \times 10^{-1} - 891,1x = x$$

$$8,911 \times 10^{-1} = 892,1x$$

$$x = \frac{8,911 \times 10^{-1}}{892,1} = 9,99 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x \approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

### Bilan des quantités de matière à l'équilibre

Équation	CH <sub>3</sub> COOH	+	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
État initial (mol)	$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	0		0		$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$

**Calcul du pH à l'équivalence** À l'équivalence, nous avons essentiellement une solution de **acétate de méthylammonium** CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, qui est un sel d'acide faible et de base faible.

**Méthode de calcul :** Pour un sel A<sup>-</sup>B<sup>+</sup> d'acide faible et base faible, le pH est donné par :

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{HA}) + \text{p}K_a(\text{BH}^+)}{2}$$

$$\text{Démonstration de la formule : pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{HA}) + \text{p}K_a(\text{BH}^+)}{2}$$

**Contexte :** Nous avons un sel A<sup>-</sup>B<sup>+</sup> en solution, issu de la réaction entre l'acide HA et la base B.

### Équilibres en jeu :

- (1) A<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  HA + OH<sup>-</sup> (basicité de A<sup>-</sup>)
- (2) B<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  B + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (acidité de B<sup>+</sup>)

### Constantes d'équilibre :

$$K_b(A^-) = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_e}{K_a(\text{HA})}$$

$$K_a(B^+) = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}^+]}$$

### Équation d'électroneutralité :

$$[\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

### Conservation de la matière :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C \quad \text{et} \quad [\text{B}] + [\text{B}^+] = C$$

**Approximations pour un sel concentré :** Pour C suffisamment grand, on peut négliger [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et [OH<sup>-</sup>] devant [A<sup>-</sup>] et [B<sup>+</sup>] :

$$[\text{B}^+] \approx [\text{A}^-] \approx C$$

**Expression des concentrations des espèces minoraires :** Des constantes d'équilibre, on tire :

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{A}^-][\text{OH}^-]}{K_b(\text{A}^-)} \approx \frac{C[\text{OH}^-]}{K_e/K_a(\text{HA})} = \frac{CK_a(\text{HA})[\text{OH}^-]}{K_e}$$

$$[\text{B}] = \frac{[\text{B}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)} \approx \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)}$$

**Équation fondamentale :** De la conservation de la matière, on a aussi :

$$[\text{HA}] \approx [\text{B}]$$

Car les protons "perdus" par  $\text{B}^+$  sont "gagnés" par  $\text{A}^-$ .

Donc :

$$\frac{CK_a(\text{HA})[\text{OH}^-]}{K_e} \approx \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)}$$

**Simplification :** On simplifie par  $C$  :

$$\frac{K_a(\text{HA})[\text{OH}^-]}{K_e} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)}$$

Mais  $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ , donc :

$$\frac{K_a(\text{HA}) \cdot \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{K_e} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)}$$

**Élimination de  $K_e$  :**

$$\frac{K_a(\text{HA})}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{B}^+)}$$

**Relation finale :**

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{B}^+)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{B}^+)}$$

**Passage au pH :**

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{B}^+)}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} [\log K_a(\text{HA}) + \log K_a(\text{B}^+)]$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [-\log K_a(\text{HA}) - \log K_a(\text{B}^+)]$$

**À retenir**

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{HA}) + \text{p}K_a(\text{B}^+)}{2} \quad (3.2)$$

**Conditions de validité :**

- Concentration du sel suffisamment élevée ( $C > 10^{-2}$  M)
- Les approximations  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$  et  $[\text{OH}^-] \ll C$  sont valides
- Le sel est parfaitement dissocié
- Pas d'autres équilibres parasites

Donc notre cas :

$$\text{pH} = \frac{4,74 + 10,64}{2} = \frac{15,38}{2} = 7,69$$

#### Phase 4 : Après l'Équivalence à $V_B = 15 \text{ mL}$ : Le Régime Basique

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
État initial (mol)	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,0 \cdot 10^{-3}) - x$		$(1,5 \cdot 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

### Calcul détaillé des quantités à l'équilibre Données :

- Volume total :  $V = 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L}$
- Constante d'équilibre :  $K = 7,94 \times 10^5$

### Résolution :

Soit  $x$  l'avancement à l'équilibre. L'équation d'équilibre s'écrit :

$$7,94 \times 10^5 = \frac{x^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x)(1,5 \times 10^{-3} - x)}$$

Développons l'équation :

### Résolution de l'Équation pour $V_B = 15 \text{ mL}$

On considère l'équation d'équilibre :

$$7,94 \times 10^5 = \frac{x^2}{(1,0 \times 10^{-3} - x)(1,5 \times 10^{-3} - x)}$$

**1. Mise sous forme polynomiale** En posant  $a = 1,0 \times 10^{-3}$  et  $b = 1,5 \times 10^{-3}$ , on développe :

$$\begin{aligned} 7,94 \times 10^5(ab - (a + b)x + x^2) &= x^2 \\ 7,94 \times 10^5(1,5 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-3}x + x^2) &= x^2 \\ 1,191 - 1985x + 7,94 \times 10^5x^2 &= x^2 \end{aligned}$$

En regroupant les termes :

$$(7,94 \times 10^5 - 1)x^2 - 1985x + 1,191 = 07,94 \times 10^5x^2 - 1985x + 1,191 = 0$$

### 2. Calcul du discriminant

$$\begin{aligned} \Delta &= B^2 - 4AC = (-1985)^2 - 4 \times (7,94 \times 10^5) \times 1,191 \\ &= 1,56825 \times 10^5 \Rightarrow \sqrt{\Delta} \approx 396,01 \end{aligned}$$

### 3. Calcul des racines

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{\Delta}}{2A} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \frac{1985 - 396,01}{1,58798 \times 10^6} = \frac{1588,99}{1,58798 \times 10^6} \approx 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ x_2 = \frac{1985 + 396,01}{1,58798 \times 10^6} = \frac{2381,01}{1,58798 \times 10^6} \approx 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

**4. Choix de la solution physique** L'avancement  $x$  ne peut pas dépasser la plus petite des quantités initiales. Ici, l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est le réactif limitant avec  $n = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

- $x_2 = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$  est impossible.
- $x_1 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  est la solution physiquement acceptable.

$$x \approx 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

### Quantités finales à l'équilibre :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-3} = 0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{NH}_2}^{\text{eq}} = 1,5 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-3} = 0,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{eq}} = n_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+}^{\text{eq}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

## Concentrations à l'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0 \text{ mol/L} \\ [\text{CH}_3\text{NH}_2] &= \frac{0,50 \times 10^{-3}}{0,025} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \frac{1,00 \times 10^{-3}}{0,025} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] &= \frac{1,00 \times 10^{-3}}{0,025} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

## Analyse du système :

Nous avons deux couples acide-base :

- Couple 1 :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec  $K_{a1} = 1,74 \times 10^{-5}$
- Couple 2 :  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$  avec  $K_{a2} = 1,26 \times 10^{-11}$

Les espèces majoritaires sont :

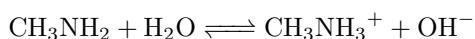
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $4,00 \times 10^{-2}$  mol/L (base faible)
- $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  :  $4,00 \times 10^{-2}$  mol/L (acide très faible)
- $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $2,00 \times 10^{-2}$  mol/L (base faible)

## Calcul du pH par la méthode des équilibres compétitifs :

Le système est complexe car nous avons plusieurs acides et bases en compétition. Cependant, on peut observer que :

- $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  est un acide très faible ( $K_a = 1,26 \times 10^{-11}$ )
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est une base faible ( $K_b = 5,75 \times 10^{-10}$ )
- $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est une base faible ( $K_b = 7,94 \times 10^{-4}$ )

L'espèce la plus basique est  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $K_b$  la plus élevée). Le pH sera donc contrôlé principalement par l'équilibre :



## Calcul avec l'équation de Henderson-Hasselbalch modifiée :

Pour un mélange complexe, on peut utiliser l'approximation :

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]} \right) \\ \text{pH} &= 10,90 + \log \left( \frac{2,00 \times 10^{-2}}{4,00 \times 10^{-2}} \right) = 10,90 + \log(0,5) = 10,90 - 0,301 = 10,60 \end{aligned}$$

## Vérification avec le second couple :

$$\text{pH} \approx pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$$

Mais ici  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0$ , donc cette formule n'est pas applicable directement. Cela confirme que l'acide acétique a totalement réagi.

## Conclusion :

Le pH est principalement contrôlé par le couple méthylamine/méthylammonium, avec un excès de base faible.

$$\boxed{\text{pH} = 10,6}$$

Le milieu est basique, dominé par la méthylamine libre et son acide conjugué en proportions comparables.

## Cas Particulier :

Nous allons maintenant analyser un cas où les deux stratégies sont parfaitement équilibrées, un "duel de maîtres". Ce cas illustre les limites du dosage et l'importance cruciale de la constante d'équilibre.

L'acide faible (l'acide acétique) :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  avec  $pK_a = 4,74$

La base faible (l'aniline) :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  avec  $pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 4,6$

La réaction globale est :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}$

**Constante d'équilibre :**

$$K = 10^{pK_a(\text{acide conjugué de la base}) - pK_a(\text{acide})} = 10^{4,6 - 4,74} = 10^{-0,14} \approx 0,72$$

**Remarque :** Une constante  $K \approx 0,72$  est inférieure à 1, C'est le point crucial : la réaction est **légèrement défavorisée**. Les réactifs sont un peu plus "forts" que les produits. À l'équilibre, une quantité non négligeable de réactifs subsistera. **Nous ne pouvons PAS la considérer comme totale.**

**Conséquence pratique :** Un tel dosage est **très difficile, voire impossible à réaliser expérimentalement**. Le saut de pH à l'équivalence sera très faible et progressif, rendant la détection du point d'équivalence imprécise. C'est un excellent exemple théorique pour comprendre les limites de la méthode.

**Étude Détailée du Dosage (Méthode de l'Équilibre) :** Considérons le dosage de  $V_A = 15 \text{ mL}$  d'acide acétique  $C_a = 0,1 \text{ M}$  par de l'aniline  $C_b = 0,15 \text{ M}$ . Le volume équivalent théorique est  $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ .

**Phase-1 : Avant l'Équivalence ( $0 < V_B < 10 \text{ mL}$ )** Puisque la réaction n'est pas totale, on ne peut pas utiliser un tableau d'avancement simple. Il faut résoudre l'équilibre complet. Le système contiendra toujours les 4 espèces en quantités non négligeables. Le calcul est complexe et nécessite de résoudre un système d'équations (électroneutralité, constante d'équilibre). Le pH évoluera très lentement, sans former de zone tampon efficace.

**Avant l'équivalence à  $V_B = 2,0 \text{ mL}$  :**

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
État initial (mol)	$1,50 \cdot 10^{-3}$		$0,3 \cdot 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,50 \cdot 10^{-3}) - x$		$(0,3 \cdot 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

**Équation d'équilibre**

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{0,0170}\right)^2}{\left(\frac{1,50 \cdot 10^{-3} - x}{0,0170}\right)\left(\frac{0,30 \cdot 10^{-3} - x}{0,0170}\right)}$$

$$0,72 = \frac{x^2}{(1,50 \cdot 10^{-3} - x)(0,30 \cdot 10^{-3} - x)}$$

**Résolution de l'équation**

$$-0,28x^2 - 1,296 \cdot 10^{-3}x + 3,24 \cdot 10^{-7} = 0$$

**Discriminant :**

$$\Delta = (1,296 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \times (-0,28) \times (3,24 \cdot 10^{-7})$$

$$\sqrt{\Delta} = 1,429 \cdot 10^{-3}$$

**Racines :**

$$x_1 = \frac{1,296 \cdot 10^{-3} - 1,429 \cdot 10^{-3}}{-0,56} = \frac{-1,33 \cdot 10^{-4}}{-0,56} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{1,296 \cdot 10^{-3} + 1,429 \cdot 10^{-3}}{-0,56} = \frac{2,725 \cdot 10^{-3}}{-0,56} = -4,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol (impossible)}$$

$$x = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**Bilan des quantités**

$$\begin{cases} n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{final}} = 1,50 \cdot 10^{-3} - 2,38 \cdot 10^{-4} = 1,262 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^{\text{final}} = 0,30 \cdot 10^{-3} - 2,38 \cdot 10^{-4} = 0,062 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{final}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}^{\text{final}} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$$

**Concentrations et pH :**

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,262 \cdot 10^{-3}}{0,0170} = 7,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{2,38 \cdot 10^{-4}}{0,0170} = 1,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**Équation de Henderson-Hasselbalch :**

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,74 + \log \left( \frac{1,40 \cdot 10^{-2}}{7,42 \cdot 10^{-2}} \right) = 4,74 - 0,724 = 4,02$$

**Vérification concentration résiduelle d'aniline :**

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0,062 \cdot 10^{-3}}{0,0170} = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Cette valeur n'est **pas négligeable**, confirmant que les 4 espèces coexistent ( $K \approx 1$ ).

### Important

**Interprétation :** Nous sommes dans la **zone tampon déséquilibrée**, avec un rapport [base]/[acide] = 0,189, ce qui explique le pH légèrement inférieur au pKa.

**Phase-2 : Demi-équivalence à  $V_B = 5,0 \text{ mL}$  :**

**Données initiales**

- Volume d'acide acétique :  $V_A = 15,0 \text{ mL}$ ,  $C_A = 0,100 \text{ mol/L}$
- Volume d'aniline ajouté :  $V_B = 5,0 \text{ mL}$ ,  $C_B = 0,150 \text{ mol/L}$
- Constante d'équilibre :  $K = 0,72$
- Volume total :  $V = 20,0 \text{ mL} = 0,0200 \text{ L}$

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
<b>État initial (mol)</b>	$1,50 \cdot 10^{-3}$		$0,75 \cdot 10^{-3}$		0		0
<b>État final (mol)</b>	$(1,50 \cdot 10^{-3}) - x$		$(0,75 \cdot 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

$$0,72 = \frac{x^2}{(1,50 \cdot 10^{-3} - x)(0,75 \cdot 10^{-3} - x)}$$

$$x = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

**Concentrations finales**

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,037 \cdot 10^{-3}}{0,0200} = 5,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{4,63 \cdot 10^{-4}}{0,0200} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{2,87 \cdot 10^{-4}}{0,0200} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{4,63 \cdot 10^{-4}}{0,0200} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**Analyse des rapports caractéristiques**

- Rapport acide acétique :  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{2,32}{5,19} = 0,447$
- Rapport aniline :  $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = \frac{1,44}{2,32} = 0,621$
- Degré d'avancement :  $\alpha = \frac{x}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^0} = \frac{4,63}{7,50} = 0,617$

**Calcul du pH par équilibre dominant :**

Le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{pK}_a = 4,74$ ) domine légèrement car plus concentré.

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,74 + \log(0,447) = 4,39$$

### Vérification par le second couple :

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) + \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}\right)$$

$$\text{pH} = 4,60 + \log(0,621) = 4,60 - 0,207 = 4,39$$

#### Important

**Validation :** Les deux couples donnent le même pH (4,39), confirmant la cohérence interne du calcul et l'état d'équilibre du système. Dans un dosage classique ( $K \gg 1$ ), à la demi-équivalence on aurait  $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,74$ . Ici, le pH est plus bas (4,39) car la réaction incomplète laisse moins de base conjuguée formée. et comme interprétation physique nous avons :

- **Avancement modéré** :  $\alpha = 61,7\%$  seulement, dû à  $K < 1$
- **Coexistence marquée** : Les 4 espèces sont présentes en proportions significatives
- **pH intermédiaire** : 4,39 entre les deux pKa (4,60 et 4,74)
- **Réactif limitant** : L'aniline est presque totalement consommée

### Conclusion :

Le point de demi-équivalence révèle toute la complexité d'un dosage avec  $K \approx 1$ . Contrairement aux dosages usuels, on n'observe pas  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , mais une valeur inférieure reflétant l'équilibre incomplet et la coexistence des quatre espèces chimiques.

### Phase-3 : Après l'équivalence à $V_B = 20,0 \text{ mL}$

Équation	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
État initial (mol)	$1,50 \cdot 10^{-3}$		$3,00 \cdot 10^{-3}$		0		0
État final (mol)	$(1,50 \cdot 10^{-3}) - x$		$(3,00 \cdot 10^{-3}) - x$		$x$		$x$

### Équation d'équilibre complète

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{0,0350}\right)^2}{\left(\frac{1,50 \cdot 10^{-3} - x}{0,0350}\right)\left(\frac{3,00 \cdot 10^{-3} - x}{0,0350}\right)} = 0,72$$

Solutions :

$$x_1 = \frac{3,24 \cdot 10^{-3} - 3,759 \cdot 10^{-3}}{-0,56} = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{3,24 \cdot 10^{-3} + 3,759 \cdot 10^{-3}}{-0,56} = -1,250 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \text{ (rejetée)}$$

$$x = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### Bilan matière complet à l'équilibre

$$\begin{cases} n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{eq}} = 1,50 \cdot 10^{-3} - 9,27 \cdot 10^{-4} = 5,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^{\text{eq}} = 3,00 \cdot 10^{-3} - 9,27 \cdot 10^{-4} = 2,073 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{eq}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}^{\text{eq}} = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$$

### Concentrations finales

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{5,73 \cdot 10^{-4}}{0,0350} = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{9,27 \cdot 10^{-4}}{0,0350} = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{2,073 \cdot 10^{-3}}{0,0350} = 5,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{9,27 \cdot 10^{-4}}{0,0350} = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**Calcul corrigé du pH :** Traiter l'excès d'aniline comme une base faible.

$$K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{K_e}{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,60}} = 10^{-9,40} = 4,0 \cdot 10^{-10}$$

Concentration effective de la base :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \approx 5,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Calcul de la basicité :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \sqrt{4,0 \times 10^{-10} \times 5,92 \times 10^{-2}} = \sqrt{2,37 \times 10^{-11}}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(4,87 \cdot 10^{-6}) = 5,31$$

$$\boxed{\text{pH} = 14,00 - 5,31 = 8,69}$$

### Validation et interprétation

#### Important

**Résultat validé :** pH = 8,69 correspond bien à un milieu **basique**, cohérent avec la présence d'un excès d'aniline.

**Conclusion :** Malgré la faible basicité de l'aniline ( $K_b = 4,0 \times 10^{-10}$ ), la concentration élevée ( $5,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) conduit à un pH nettement basique.

### Synthèse du système

- **Réaction limitée** : Avancement  $x = 9,27 \cdot 10^{-4}$  mol seulement (sur  $1,50 \cdot 10^{-3}$  mol possible)
- **Coexistence** : Les 4 espèces sont présentes en concentrations significatives
- **Excès net** : Aniline en large excès ( $2,073 \cdot 10^{-3}$  mol)
- **pH final** : 8,69 - basique comme attendu