

---

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

---

## Réactions acide-base : le traitement séquentiel des systèmes complexes

par R. LAAGE

Lycée Fabert, 57000 Metz

---

*«Trop faible pour eux tous, trop fort pour chacun d'eux  
Il sait bien se tirer d'un pas si dangereux».*

*P. CORNEILLE : Horace (acte IV, scène II)*

### Résumé

Le traitement des systèmes acide-base complexes est simplifié en ne considérant qu'une réaction à la fois. On utilise deux cas limites de comportement et on fait intervenir la variation du nombre de moles au cours de la réaction. Cette technique permet de traiter de nombreux phénomènes de la chimie des échanges de protons et, le cas échéant, prévoir ses propres limites.

### Introduction

Les calculs de pH n'ont pas un intérêt scientifique fondamental. Ils reposent uniquement sur la résolution d'un système d'équations élémentaires : équations de conservation et constantes d'équilibre.

Le développement de l'informatique va libérer nos élèves des calculs fastidieux et leur permettre de se consacrer à plus important : la maîtrise des phénomènes.

Pour cela il est intéressant de traiter les nombreux échanges de protons qui peuvent avoir lieu, comme Horace combattit ses adversaires : un à la fois en commençant par le plus fort.

Un article récent [1] a rappelé qu'il suffit souvent de se limiter à l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte. Pour que cette

technique puisse tenir son rang par rapport aux calculs traditionnels, il faut qu'elle donne un modèle permettant d'interpréter un maximum de phénomènes de la chimie des réactions acide-base et que, le cas échéant, elle soit capable de prévoir ses propres limites. On dispose là d'un outil commode pour maîtriser des résultats expérimentaux ou simulés.

On négligera systématiquement les corrections d'activité. Les courbes simulées ont été tracées grâce au logiciel Simultit (M. ROCHE, R. ROSSET, D. BAUER, J. DESBARRES).

## 1. CARACTÉRISTIQUES DES RÉACTIONS ACIDE-BASE

### 1.1. Nature particulière du proton

#### 1.1.1. Le proton isolé

$H^+$  a un rayon environ  $10^5$  fois plus petit que l'atome d'hydrogène. Il règne donc un champ électrique très intense dans son voisinage et, de plus, n'ayant pas d'enveloppe électronique, il n'y aura pas de répulsions entre couches négatives lors de l'approche d'espèces voisines. Pour cela,  $H^+$  est trop réactif pour exister à l'état libre en solution : il ne peut qu'être échangé entre deux corps.

#### 1.1.2. Le proton dans l'eau

Il se forme  $H_3O^+$ , espèce solvatée par un nombre variable de molécules  $H_2O$  et de durée de vie brève mais suffisante pour affirmer son existence [2].

### 1.2. Cinétique des échanges de protons

Ce sont des réactions généralement très rapides si bien que l'équilibre pourra toujours être considéré comme atteint. Seul l'aspect thermodynamique intervenant, on est libre de décomposer une transformation complexe en une suite plus commode de réactions.

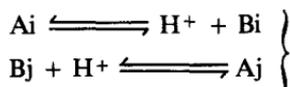
### 1.3. Constantes d'équilibre des réactions acide-base

Considérons la réaction d'échange de proton entre les couples acide-base  $A_i/B_i$  et  $A_j/B_j$  :

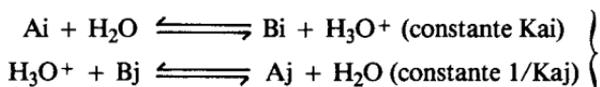
Le bilan s'écrit :



On peut le décomposer soit selon l'échange direct du proton :



soit par l'intermédiaire du solvant :



On a donc  $\boxed{K = \text{Kai} / \text{Kaj}}$  [1]

## 2. LES RÉACTIONS À AVANCEMENT PRÉPONDÉRANT

Pour illustrer la suite nous considérerons deux exemples :

- (i) 5 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl 0.1 mol.l<sup>-1</sup> + 10 cm<sup>3</sup> KIO<sub>3</sub> 0.01 mol.l<sup>-1</sup> + 10 cm<sup>3</sup> NaHS 0.1 mol.l<sup>-1</sup>
- (ii) 10 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.2 mol.l<sup>-1</sup> + 10 cm<sup>3</sup> KIO<sub>3</sub> 0.1 mol.l<sup>-1</sup> + 2 cm<sup>3</sup> KCN 1 mol.l<sup>16</sup> + 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH 0.1 mol.l<sup>-1</sup>

### 2.1. Principe

Si, parmi les nombreux échanges de protons qui ont lieu, une Réaction a un Avancement Prépondérant par rapport à ceux des autres, c'est elle qui, avec une bonne approximation, déterminera en priorité la composition finale. (en abrégé : RAP ; relative à l'échange d'un H<sup>+</sup>).

Un avancement prépondérant nécessite :

- une réaction de constante d'équilibre la plus élevée ;
- des concentrations initiales prépondérantes.

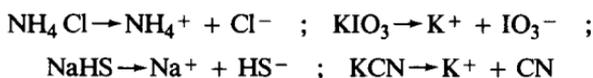
Pour des concentrations initiales de même ordre de grandeur nous considérerons que la RAP sera simplement la réaction de constante d'équilibre la plus élevée c'est-à-dire impliquant l'acide le plus fort et la base la plus forte introduits en solution (équation (1)).

On supposera de plus, dans ce paragraphe, que les constantes d'équilibre envisageables sont assez différentes si bien que ces réactions pourront être considérées comme consécutives dans l'ordre des constantes d'équilibre décroissantes.

### 2.2. Obtention de la RAP

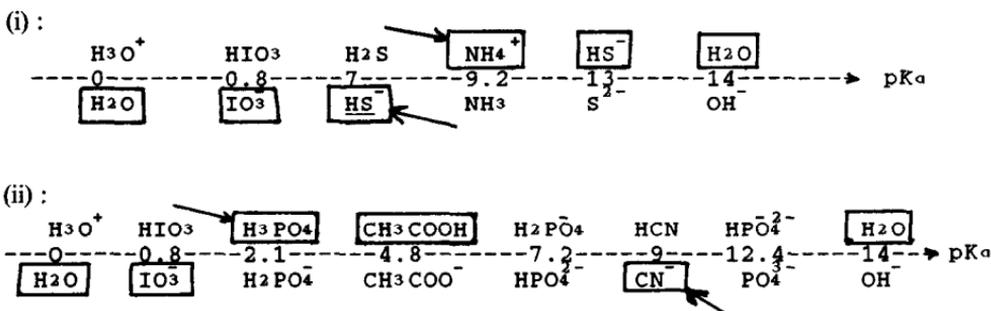
#### 2.2.1. Dissociation des espèces ioniques

Sauf indication contraire, elle sera supposée totale :



### 2.2.2. Inventaire des couples acide-base susceptibles d'intervenir

On les classe selon leur pKa et on choisira ici de placer les formes acides au-dessus de l'axe et les formes basiques en-dessous.



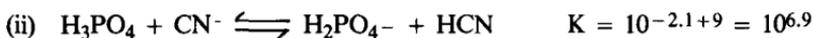
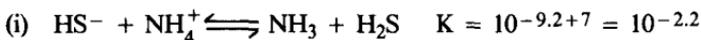
### 2.2.3. Inventaire des espèces introduites en solution

Ce sont les espèces encadrées sur les diagrammes ci-dessus.

### 2.2.4. Recherche de la RAP

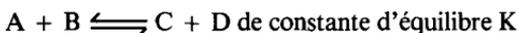
C'est la réaction entre l'acide le plus fort introduit en solution, c'est-à-dire de pKa le plus bas (voir flèche ci-dessus) et la base la plus forte introduite en solution, c'est-à-dire de pKa le plus élevé (voir flèche ci-dessus).

Les produits de la réaction seront simplement les espèces conjuguées. On calcule la constante de l'équilibre selon l'équation (1).



### 2.3. Les cas limites

Considérons une seule réaction de type :



et calculons la concentration à l'équilibre en A pour des concentrations initiales variables de B.

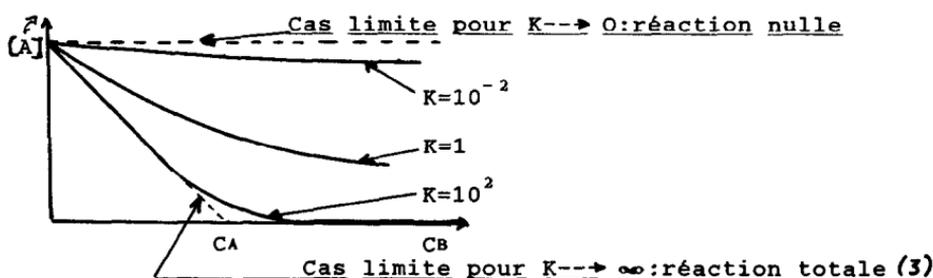
Il est commode de raisonner directement sur les concentrations, et nous le ferons systématiquement, mais il faut alors se placer après mélange pour que, le volume étant constant, elles respectent la stoechiométrie.



**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction	$C_A$	$C_B$	0	0	
Après réaction	$C_A - x$	$C_B - x$	$x$	$x$	$K = \frac{x^2}{(C_A - x)(C_B - x)}$

On en déduit la concentration  $[A] = C_A - x$  après réaction en fonction de  $C_B$  :



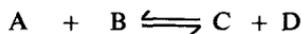
Dès que  $K$  diffère suffisamment de 1 (dès 10 ou  $10^{-1}$  en pratique) on se trouve très près de l'un des cas limites ci-dessus et les calculs deviennent très simples.

Si  $K$  est voisin de 1 (rare) il faut résoudre une équation du 2<sup>e</sup> degré.

**2.4. Rap Imposant les concentrations Minoritaires (RIMI)**

Nous l'appellerons en abrégé RIMI.

Une RIMI est une RAP de constante d'équilibre inférieure à 1. Son avancement, quoique prépondérant, est très faible et les concentrations des réactifs ne vont pratiquement pas évoluer :

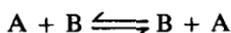
**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction	$C_A$	$C_B$	0	0	
Après réaction	$\approx C_A$	$\approx C_B$	$\epsilon$	$\epsilon$	$(\epsilon \ll C_A, C_B)$

Parce que la réaction est une RAP on peut écrire que  $(C) = (D)$  et on obtient ces concentrations par l'intermédiaire d'une constante d'équilibre :

$$K = \frac{\epsilon^2}{C_A \cdot C_B}$$

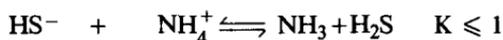
**Remarque :** On assimilera à cette catégorie de réactions celles qui sont de la forme :



bien qu'elle ne fasse pas directement intervenir une espèce minoritaire dans son équation.

Alors  $K = 1$  mais elle ne provoque aucune évolution perceptible à l'échelle macroscopique. Si cette réaction est une RAP, cela signifie que les autres réactions, de  $K < 1$ , auront un avancement négligeable. C'est donc elle qui fixe les concentrations des formes acide et base d'un même couple et, partant, la concentration minoritaire ( $H_3O^+$ ) d'où le pH.

La RAP de l'exemple (i) correspond à ce type et le pH peut être facilement calculé comme ci-dessous :



**concentrations  
dans le mélange**

$$\text{Après réaction} \quad \approx \frac{0.1 \times 10}{25} \quad \approx \frac{0.1 \times 5}{25} \quad \epsilon \quad \epsilon$$

Les RAP suivantes, dans l'ordre de priorité, peuvent être négligées.

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = (H_3O^+)^2 \frac{(HS^-)(NH_3)}{(NH_4^+)(H_2S)} = 2 (H_3O^+)^2 \quad \text{d'où } pH = 8.25$$

(Le calcul complet donne  $pH = 8.26$ )

## 2.5. RAP imposant les concentrations Majoritaires (RIMA)

Nous l'appellerons en abrégé RIMA.

C'est une RAP de constante d'équilibre  $K \gg 1$ .

La concentration (A) au point équivalent est voisine de 0 : la réaction est quantitative.

### 2.5.1. Propriétés

Elle détermine les concentrations résiduelles des espèces en excès sans intervention de la valeur numérique de la constante d'équilibre. C'est le phénomène bien connu de nivellement.



**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction	$C_A$	$C_B$	0	0
Après réaction si $C_a > C_b$	$\approx C_A - C_B$	$\epsilon$	$\approx C_B$	$\approx C_B$
Après réaction si $C_b > C_a$	$\epsilon$	$\approx C_B - C_A$	$\approx C_A$	$\approx C_A$

**2.5.2. Cas d'une seule RIMA**

Cette fois le pH est déterminé par deux RAP consécutives :

- d'abord la RIMA qui impose les concentrations des réactifs en excès et des produits ;
- puis la RIMI qui détermine les concentrations des espèces minoritaires (et le pH) par l'intermédiaire d'une constante d'équilibre.

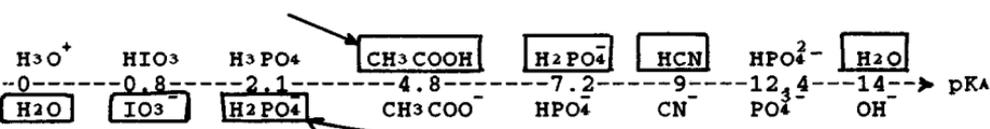
Exemple (ii) :



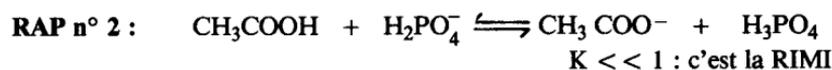
**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction	$\frac{0.2 \times 10}{27}$	$\frac{1 \times 2}{27}$	0	0
Après réaction	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\approx \frac{2}{27}$	$\approx \frac{2}{27}$

Un inventaire des espèces majoritaires après réaction donne :



on en déduit la RAP suivante :



**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction	$\frac{0.1 \times 5}{27}$	$\frac{2}{27}$		
Après réaction	idem	idem	$\epsilon$	$\epsilon$

donc  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 4(\text{H}_3\text{O})^2 = 10^{-4.8 + 2.1}$  d'où  $\text{pH} = 3.75$   
 $\text{CH}_3\text{COO}^- \quad \text{H}_2\text{PO}_4^-$

(Le calcul complet donne aussi 3.75)

L'hypothèse  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  aurait donné un résultat inexact car la RIMI n'est pas l'inverse de la RAP n° 1.

Si l'n'y avait pas eu d'acide acétique dans la solution, la RIMI aurait été :



on en aurait déduit  $(\text{H}_3\text{PO}_4) = (\text{HPO}_4^{2-})$

d'où  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 4.65$

### 2.5.3. Plusieurs RIMA

Elles sont considérées comme consécutives dans l'ordre des constantes d'équilibre décroissantes. Dans ce cas, l'inventaire après la première RAP redonne une seconde RAP de constante d'équilibre  $K_2$  telle que  $K_1 \gg K_2 \gg 1$ . Il faut alors refaire un inventaire après chaque RAP jusqu'à ce que l'on obtienne une RIMI.

#### Résumé du traitement séquentiel :

- 1 - Inventaire des espèces introduites en solution et classement selon les pKa.
- 2 - Recherche de la RAP :
  - a) si c'est une RIMI : calcul du pH
  - b) si c'est une RIMA : refaire un inventaire après réaction et recommencer l'opération 2.
- 3 - Très important : s'assurer qu'on ne sort pas des limites de validité de cette méthode (cf. § 3. et § 4.).

## 3. LIMITES DE VALIDITÉ ET PRÉCAUTIONS D'EMPLOI

### 3.1 Très fortes dilutions

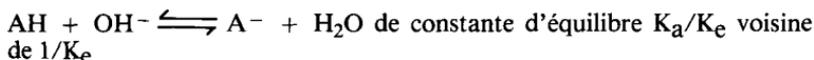
L'avancement correspondant à une réaction ne peut alors qu'être très faible et celle ci cesse d'être une RAP.

### 3.2 Plusieurs RAP de constantes d'équilibre voisines

La méthode est encore utilisable mais plus compliquée : il faudrait

résoudre un système d'équations à deux inconnues ou plus. Le calcul complet peut alors mener plus rapidement au résultat.

**Exemple :** dosage d'un acide moyen par la soude. Avant introduction du réactif on a  $(\text{H}_3\text{O}^+) \approx (\text{AH})$  et lors de l'addition de soude on aura deux réactions d'importance comparable :



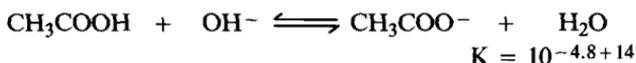
Les deux constantes sont voisines ainsi que les concentrations initiales en AH et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les résultats traditionnels ne sont alors plus valables par exemple pH n'est pas égal à pKa à la demi-équivalence.

On a également ce cas au début du dosage d'un acide faible :  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  n'est alors pas négligeable par rapport à la faible quantité de base introduite.

On peut aussi illustrer ceci par le domaine de validité des diagrammes de Gran :

Considérons le dosage de l'acide acétique par la soude et supposons que l'on puisse en rendre compte par une seule RAP.

Dosage de 10 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_a$  par Vml de soude à  $C_b$  mol.l<sup>-1</sup> :



### concentrations dans le mélange

$$\text{Avant réaction} \quad \frac{C_a \cdot 10}{10 + V} \quad \frac{C_b \cdot V}{10 + V} \quad 0$$

$$\text{Après réaction} \quad \frac{C_a \cdot 10 - C_b \cdot V}{10 + V} \quad \epsilon \quad \frac{C_b \cdot V}{10 + V}$$

$$K_a = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot C_b \cdot V}{C_a^\circ \cdot 10 - C_b^\circ \cdot V} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V}{V_e - V}$$

car  $C_b^\circ \cdot V_e = C_a^\circ \cdot 10$ ,  $V_e$  étant le volume de soude versée au point équivalent.

On a donc  $K_a \cdot (V_e - V) = V \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)$  et la courbe  $V \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) = f(V)$  doit être une droite coupant l'axe des abscisses en  $V = V_e$ .

Ceci est bien le cas pour le dosage de l'acide acétique 1 mol.l<sup>-1</sup> par la soude 1 mol.l<sup>-1</sup> mais ne l'est plus dans le cas du dosage de  $\text{HIO}_3$

1 mol.l<sup>-1</sup> car c'est un acide de pKa = 0.8 c'est-à-dire moyen.

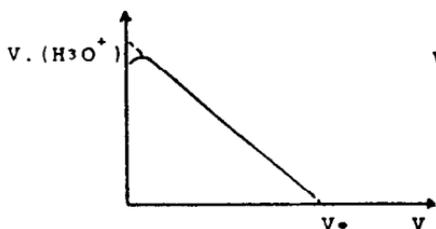


Fig. 1-a: CH<sub>3</sub>COOH 1 mol.l<sup>-1</sup>

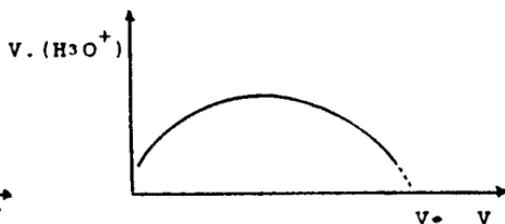
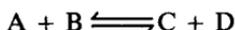


Fig. 1-b: HIO<sub>3</sub> 1 mol.l<sup>-1</sup>

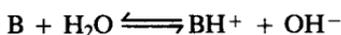
#### 4. INFLUENCE DE LA DILUTION

##### 4.1. Rôle de la forme de la RAP

On n'a étudié jusqu'ici que des réactions de la forme :



pour lesquelles la variation du nombre de moles,  $\Delta\nu$ , était nul. Mais il en existe pour lesquelles  $\Delta\nu$  n'est pas nul, par exemple, un acide ou une base dans l'eau :



L'eau n'est pas prise en compte dans  $\Delta\nu$  car sa concentration ne varie pas par dilution comme celle des autres réactifs et elle n'intervient pas dans les constantes d'équilibre.

En appelant  $c_i$  la concentration de chaque réactif autre que le solvant on a l'affinité du système, pour une composition donnée, qui est :

$$A = RT \ln K - RT \ln \prod_i c_i^{\nu_i}$$

$\nu_i$  étant le coefficient stoechiométrique de l'espèce  $i$  de concentration  $c_i$ .

$$dA = -RT \sum_i \nu_i \frac{dc_i}{c_i}$$

S'il y a simple dilution, tous les  $dc_i/c_i$  sont égaux avant évolution ultérieure, donc :

$$dA = RT \frac{dc_i}{c_i} \sum_i \nu_i \quad \text{et} \quad dA = 0 \text{ si } \sum_i \nu_i = \Delta\nu = 0$$

Une dilution non excessive ne modifiera pas le degré d'avancement (c'est-à-dire  $\xi/\xi_{\max}$ ,  $\xi$  étant l'avancement de la réaction) d'une réaction si celle-ci se fait sans variation du nombre de moles.

Alors, la seule considération des constantes d'équilibre suffira pour déterminer le comportement d'une RAP quelle que soit la dilution. Cependant si  $\Delta\nu = 0$ , il faut considérer les constantes d'équilibre et les concentrations. (bien sûr, aux dilutions excessives, la réaction cesse d'être une RAP).

#### 4.2. Influence de la dilution sur les RIMA

C'est le caractère quantitatif de la réaction qui est concerné.

Si  $\Delta\nu = 0$  le caractère quantitatif de la réaction est affecté par la dilution.

Si  $\Delta\nu \neq 0$  ce n'est pas le cas (sauf bien sûr aux dilutions excessives).

##### 4.2.1. Réaction de $\Delta\nu \neq 0$

La quantitativité est affectée par la dilution.

Exemple : dosage d'un acide AH de  $pK_a = 10$  par  $OH^-$  :

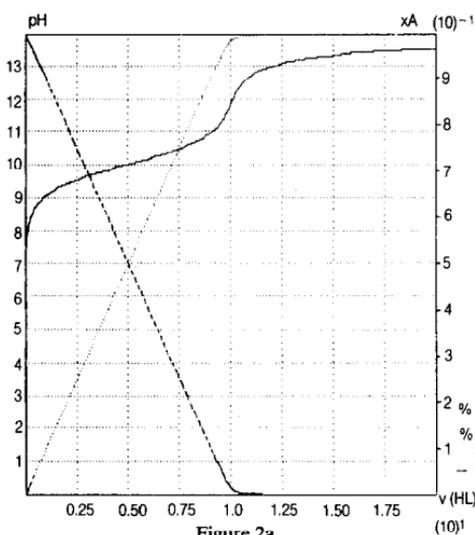


Figure 2a

$$* \quad \% AH = \frac{n_{AM}}{n_{tA}}$$

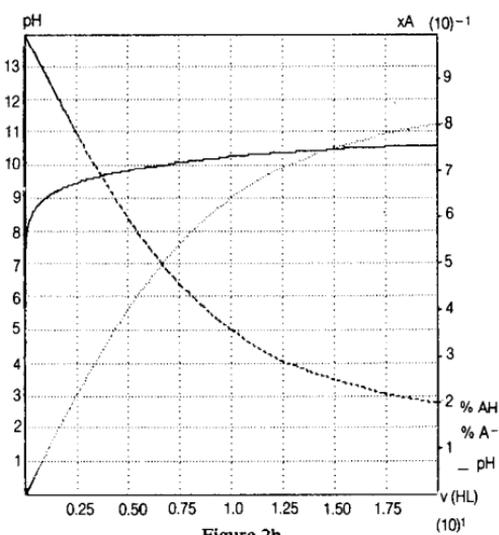


Figure 2b

$$\% A^- = \frac{n_{A^-}}{n_{tA}}$$

où  $n_{tA} = n_{AM} + n_{A^-}$  ;  $n_{A^-}$ ,  $n_{AH}$ ,  $n_{tA}$  étant respectivement les quantités de matière en  $A^-$  ; AH et totale en A.

**Figure 2a :**  $(\text{OH}^-) = (\text{AH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

En plus de  $\text{pH} = f(v)$  on trace les variations des pourcentages\* de AH et  $\text{A}^-$  et on constate qu'ils tendent respectivement vers 0 et 100 % au point équivalent : la réaction est quantitative.

**Figure 2b :**  $(\text{OH}^-) = (\text{AH}) = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Les pourcentages en AH et  $\text{A}^-$  ne tendent plus vers 0 et 100 % au point équivalent : la réaction n'est plus quantitative (la quantitativité diminue avec la dilution car  $\Delta\nu < 0$ ).

#### 4.2.2. Réactions de $\Delta\nu = 0$

La quantitativité n'est plus affectée par la dilution.

Exemple : dosage d'un acide AH ( $\text{pK}_a = 5$ ) par une base B ( $\text{pK}_a = 9$ ) :



La constante de l'équilibre est à nouveau  $K = 10^4$  comme précédemment.

**Figure 3a :** réactifs à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$

**Figure 3b :** réactifs à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Bien que l'on ait même constante d'équilibre et mêmes concentrations qu'en 4.2.1., la réaction reste à présent quantitative car les pourcentages

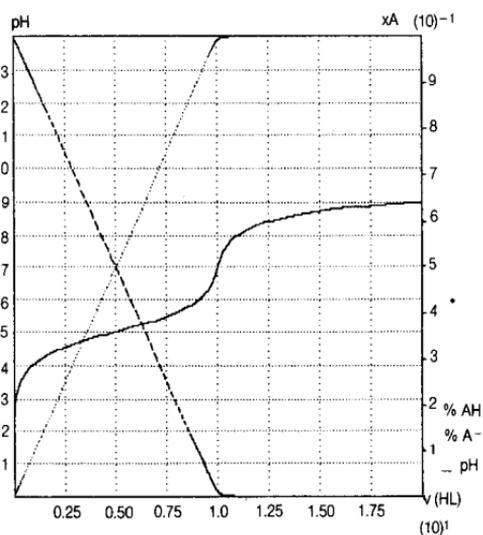


Figure 3a

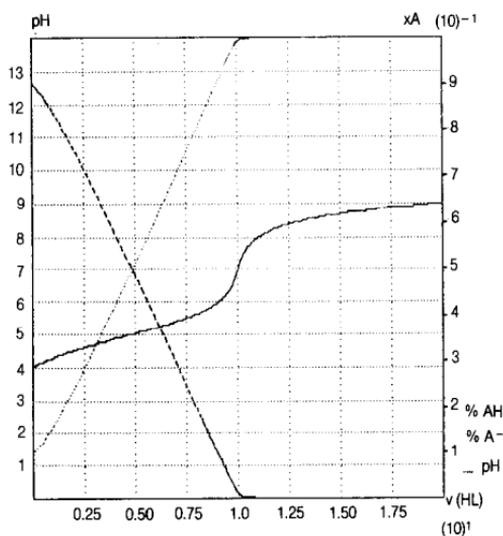


Figure 3b

en AH et A<sup>-</sup> tendent respectivement vers 0 et 100 % au point équivalent. (Ils ne sont plus égaux à 0 et 100 % à  $v = 0$  dans le paragraphe 4.3.2. mais ceci concerne le paragraphe suivant).

#### 4.3. Influence de la dilution sur les RIMI

Elle se répercute sur le pH imposé.

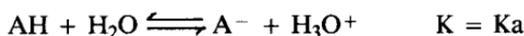
##### 4.3.1. Réactions du type $A + B \rightleftharpoons C + D$

Puisque  $\Delta\nu = 0$ , le degré d'avancement, ainsi que le pH imposé par la RIMI, sont indépendants de la dilution.

##### 4.3.2. Acide ou base faibles dans l'eau

Ce sont des réactions à  $\Delta\nu = +1$ .

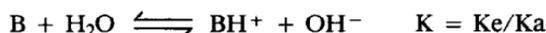
Pour un acide faible la RAP, qui est une RIMI, est :



**concentrations  
dans le mélange**

Après réaction  $\approx C_a$   $\epsilon$   $\epsilon$  d'où  $pH = 1/2 (pK_a - \log C_a)$

Pour une base faible la RAP, qui est également une RIMI, est :



**concentrations  
dans le mélange**

Après réaction  $\approx C_b$   $\epsilon$   $\epsilon$  d'où  $pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log C_b)$

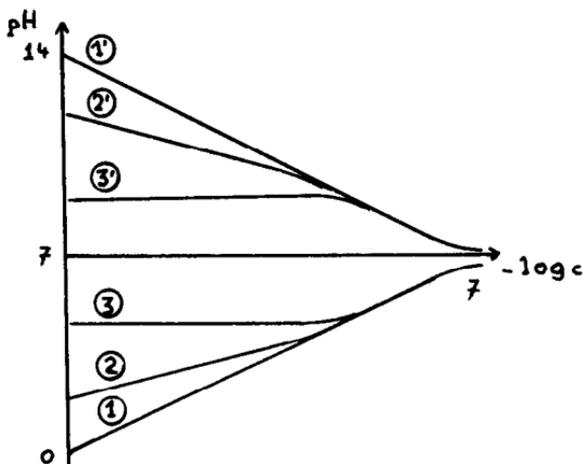
Pour les réactions de ce type, le pH dépend non seulement de pK<sub>a</sub> mais aussi de la concentration C. De plus, ces réactions peuvent changer de type lorsque la dilution augmente ; des espèces faibles peuvent devenir fortes car, comme  $\Delta\nu > 0$ , la dilution augmente le degré d'avancement. (cf. fig 4). Ainsi un acide faible devient fort si  $C_a \ll K_a$  (et  $K_a > 10^{-7}$ ) et une base faible devient forte si  $C_b \ll K_e/K_a$  (et  $K_e/K_a > 10^{-7}$ ).

##### 4.3.3. Résumé par le diagramme de Flood.

Ce diagramme donne traditionnellement les variations du pH d'une solution d'un acide ou d'une base en fonction du colog de la concentration. Nous y rajouterons les variations du pH d'un mélange des formes acide et basique d'un même couple dans un rapport donné, en fonction du colog de la concentration globale.

On y trouve trois types de courbes :

(1) et (1') : acides ou bases forts. La concentration seule détermine le pH.



(2) et (2') : acides ou bases faibles.  $K_a$  et la concentration interviennent car la RIMI est à  $\Delta\nu \neq 0$ . Ces espèces deviennent fortes à haute dilution car  $\Delta\nu > 0$ .

(3) et (3') : solutions tampon. Pour des dilutions non excessives, la concentration n'intervient pas car la RIMI est à  $\Delta\nu = 0$ .

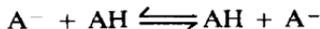
#### 4.4. Solutions tampon

Une telle solution constituée d'un mélange des formes acide et basique d'un même couple, a deux caractéristiques :

- faible variation du pH avec la dilution
- faible variation du pH lors de l'addition d'un acide ou d'une base.

##### 4.4.1. Influence de la dilution

Pour un mélange des formes acide et basique d'un même couple, le pH ne varie pratiquement pas avec la dilution car on a une RIMI de  $\Delta\nu = 0$  :



##### 4.4.2. Influence de l'addition d'un acide ou d'une base forts

Un mélange des formes acide et basique d'un même couple résiste à la variation du pH car le réactif introduit est consommé par une RIMA, par exemple



mais on conserve la RIMI ce qui entraîne une variation faible du pH.

##### 4.4.3. «Faux tampons»

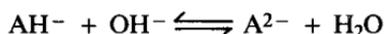
– Un acide fort (ou une base forte) ne remplit pas la condition (4.4.1.) car  $(H_3O^+)$  varie avec la dilution, mais il remplit la condition (4.4.2.)

- Un ampholyte remplit la condition (4.4.1.) car la RIMI est de la forme

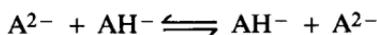


d'où  $(\text{AH}_2) = (\text{A}^{2-})$  et  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$

Il ne remplit cependant pas la condition (4.4.2) car lors de l'addition d'un réactif, par exemple  $\text{OH}^-$ , il se fait la RIMA



On forme ainsi  $\text{A}^{2-}$  en quantité notable entraînant une nouvelle RIMI :



$$\text{et } \text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{(\text{A}^{2-})}{(\text{AH}^-)}$$

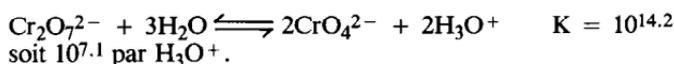
### Conclusion :

On peut dire qu'une solution tampon est un système caractérisé par une RIMI à  $\Delta\nu = 0$ , persistant lors de l'addition d'un acide ou d'une base.

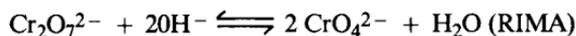
## 5. INTERVENTION D'AUTRES TYPES DE RÉACTIONS

### 5.1. Formation d'ions condensés

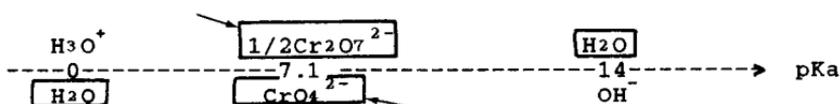
C'est, par exemple, le cas avec les ions chromate :



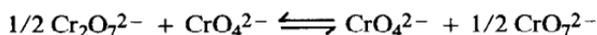
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  peut être dosé par les ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction :



Le pH à la demi-équivalence varie avec la dilution. Pourtant, après la RIMA, l'inventaire donne



d'où la RAP n° 2 :



C'est une RIMI à  $\Delta\nu = 0$ .

Ceci a bien pour conséquence que le rapport  $\frac{(\text{CrO}_4^{2-})}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$  est indépendant de la dilution mais  $\text{pH} = \text{constante} + 1/2 \log \frac{(\text{CrO}_4^{2-})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$

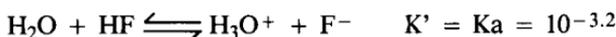
Ce dernier dépend donc de la dilution car  $(\text{CrO}_4^{2-})$  intervient au carré.

### 5.2. Superposition d'autres réactions

Les réactions acide-base peuvent être accompagnées de réactions de complexation, d'oxydo-réduction ou de précipitations. Les exemples sont innombrables et ce n'est pas l'objet principal de cet article.

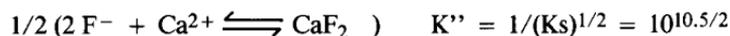
Nous nous contenterons simplement de dire que, des réactions successives peuvent être condensées en un bilan qui ignore les espèces intermédiaires, si celles-ci restent à des concentrations négligeables.

Ainsi, pour une solution 0.1 mol.l<sup>-1</sup> de HF (pKa = 3.2), le pH est imposé par la RAP :



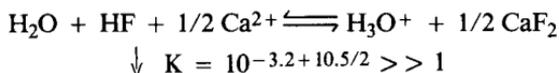
d'où pH = 2.1

Si l'on rajoute 0.05 mole de Ca<sup>2+</sup> par litre de solution, la réaction précédente est suivie de la réaction.



Une réaction de  $K \ll 1$  est suivie d'une réaction de  $K \gg 1$ .

Ceci a pour conséquence de consommer presque totalement les ions F<sup>-</sup> et on peut écrire une réaction bilan dans laquelle ils seront ignorés :



Dans un inventaire on ferait intervenir, en plus des couples initiaux, un nouveau couple dont la forme acide est (HF + 1/2Ca<sup>2+</sup>) et la forme basique (1/2 CaF<sub>2</sub>) et dont le pKa correspond à l'équilibre ci-dessus :

$$\text{pKa} = -3.2 - 10.5/2 = -2.05 : \text{c'est un acide fort}$$

Le pH sera déterminé par le réactif en défaut et, comme on a les proportions stoechiométriques ici, on trouve pH = 1 (calcul complet : idem).

Si le  $pK_a$  avait été positif on aurait eu un comportement d'acide faible mais on n'aurait pas pu lui appliquer les lois classiques car la stoechiométrie a changé.

Dans le cas de réactions de précipitation il faut cependant veiller à ce que le produit de solubilité soit atteint sinon le nouveau couple ne peut intervenir.

## 6. APPLICATIONS

### 6.1. Variations du pH d'une solution avec la dilution

On cherche à tracer les variations du pH d'une solution de  $N_aHS$  de concentration  $c$ , en fonction de  $-\log c$ .



Aux fortes concentrations, la RAP correspond simplement à l'action de l'acide le plus fort introduit sur la base la plus forte introduite soit :

$2HS^- \rightleftharpoons H_2S + S^{2-}$  ( $k = 10^{-6}$ ) : c'est une RIMI à  $\Delta\nu = 0$  dont le degré d'avancement est indépendant de la dilution.

Si cette réaction intervient seule, elle impose ;

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 10$$

Cependant, si la dilution augmente, elle finira par être supplantée par d'autres réactions de constantes inférieures à  $K$  mais à  $\Delta\nu > 0$  et dont le degré d'avancement augmente avec la dilution.

La réaction à considérer en second lieu sera :



car c'est elle qui a la constante immédiatement inférieure à  $K$  et qui est à  $\Delta\nu > 0 (+1)$  : son degré d'avancement augmente avec la dilution.

Lorsqu'elle devient la RAP et intervient donc seule, elle impose :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (7 + \log c) = 10.5 + \frac{\log c}{2}$$

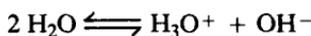
Le changement de régime a lieu lorsque :

$$\frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a1} + \log c)$$

soit :

$$\log c = -1$$

Lorsque la dilution devient très importante, la réaction précédente sera supplantée par la réaction :



de constante  $K'' = 10^{-14}$  très faible mis à  $\Delta\nu = +2$ .

Elle impose bien sûr  $\text{pH} = 7$  et le changement de régime se fera lorsque :

$$7 = 10.5 + \frac{\log c}{2} \text{ soit } \log c = -7$$

En réalité on n'aura pas, bien sûr, de points anguleux : (figure 5).

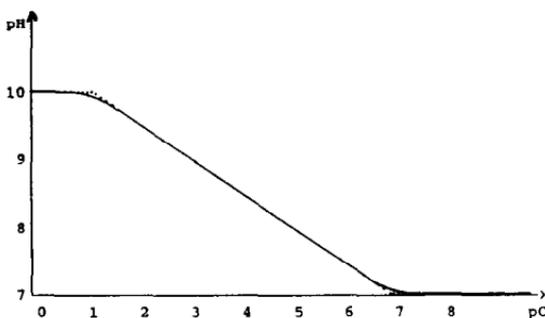


fig (5)

## 6.2. Exploitation d'une courbe de dosage

On dispose de la courbe de dosage de  $10 \text{ cm}^3$  d'un diacide  $\text{AH}_2$  ( $\text{pK}_1$ ,  $\text{pK}_2$ ) par  $V \text{ cm}^3$  d'une dibase  $\text{B}^{2-}$  ( $\text{pK}'_1$ ,  $\text{pK}'_2$ ) : figure 6.

Bien qu'il n'y ait qu'un saut de pH net, la courbe de dosage correspondant à ce système complexe peut être analysée par un traitement séquentiel.

Les deux concentrations sont de  $0. \text{mol. l}^{-1}$ .

(Mais il est facile de n'en indiquer qu'une et de déterminer l'autre grâce à l'unique saut de pH et à la connaissance des RAP).

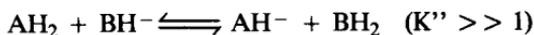
On donne  $\text{pK}_1 \ll \text{pK}'_1 \ll \text{pK}_2 \ll \text{pK}'_2$

On demande de déterminer les constantes d'acidité à partir de la courbe et de lui superposer les expressions simplifiées,  $\text{pH}(V)$ , obtenues par un traitement séquentiel.

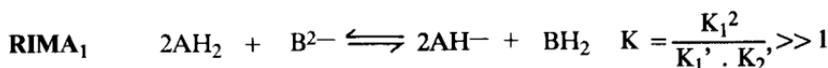
### Recherche de la RAP n°1.

Un inventaire après introduction d'un peu de  $\text{B}^{2-}$  donne une première RAP notée  $\text{RAP}'$  :  $\text{AH}_2 + \text{B}^{2-} \rightleftharpoons \text{AH}^- + \text{BH}^-$  ( $K' \gg 1$ ) suivie,

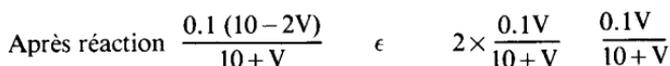
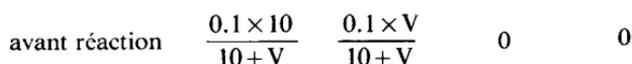
après consommation de  $B^{2-}$  par une seconde RAP notée RAP'' :



L'espèce intermédiaire  $BH^-$  étant presque totalement consommée, on peut réunir ces deux réactions en une seule réaction bilan.



concentrations  
dans le mélange

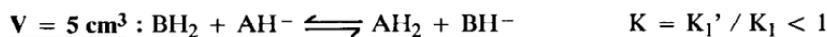


La RIMI est simplement  $AH_2 + AH^- \rightleftharpoons AH^- + AH_2$  et on utilise les concentrations résiduelles ci-dessus, d'où

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{(AH^-)}{(AH_2)} = \text{p}K_1 + \log \frac{2V}{10-2V}$$

(1) valable pour  $0 < V < 5 \text{ cm}^3$

Au voisinage de 0 et 5  $\text{cm}^3$  on peut s'attendre à des écarts car l'approximation d'une réaction à la fois n'est pas valable (cf. 3.2.) et, pour  $v = 5 \text{ cm}^3$  il y a changement de RIMI car  $AH_2$  cesse d'être prépondérant :



$$\text{avec } (AH^-) = 2(BH_2) = \frac{0.1 \times 2 \times 5}{10 + 5} \quad \text{d'où } K_1 \cdot K_1' = 2(H_3O^+)^2$$

$$\text{et } \text{pH} = 1/2 (\text{p}K_1 + \text{p}K_1') + \frac{\log 2}{2} \quad (1')$$

En poursuivant l'addition de  $B^{2-}$  on passe à la RAP suivante :



**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction  $\frac{0.1 \times 5}{10+V}$   $\frac{0.1(V-5)}{10+V}$

Après réaction  $\frac{0.1(5-(V-5))}{10+V}$   $\epsilon$   $\frac{0.1 \times 2(V-5)}{10+V}$

La RIMI est  $BH_2 + BH^- \rightleftharpoons BH^- + BH_2$  et on utilisera simplement les concentrations résiduelles d'où

$$pH = pK_1' + \log \frac{(BH^-)}{(BH_2)} = pK_1' + \log \frac{2(V-5)}{10-V} \quad (2)$$

valable pour  
 $5 < V < 10 \text{ cm}^3$

Pour  $V = 10 \text{ cm}^3$  la RIMI devient



avec  $(AH^-) = (BH^-) = \frac{0.1 \times 2 \times 5}{10+10}$  d'où  $pH = 1/2(pK_2 + pK_1')$  (2')

En poursuivant l'addition de  $B^{2-}$  on passe à la RAP suivante :



**concentrations  
dans le mélange**

Avant réaction  $\frac{0.1 \times 2 \times 5}{10+V}$   $\frac{0.1(V-10)}{10+V}$   $\frac{0.1 \times 2(10-5)}{10+V}$

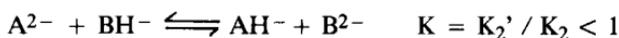
Après réaction  $\frac{0.1(10-(V-10))}{10+V}$   $\epsilon$   $\frac{0.1(V-10)}{10+V}$   $\frac{0.1V}{10+V}$

La RIMI est  $AH^- + A^{2-} \rightleftharpoons A^{2-} + AH^-$  et on utilisera donc simplement les concentrations résiduelles ci-dessus :

$$pH = pK_2 + \log \frac{(A^{2-})}{(AH^-)} = pK_2 + \log \frac{(V-10)}{20-V} \quad (3)$$

valable pour  
 $10 < V < 20$

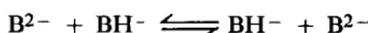
Pour  $V = 20 \text{ cm}^3$  la RIMI devient



$$\text{avec } (BH^-) = 2(A^{2-}) = \frac{0.1 \times 20}{30} \quad \text{d'où}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_2 + \text{p}K_2') - \frac{\log 2}{2} \quad (3')$$

Pour  $V > 20 \text{ cm}^3$  on a un excès de  $B^{2-}$  et la RAP est



$$\text{avec } (B^{2-}) = \frac{V-20}{V+10} \quad \text{et } (BH^-) = \frac{20}{10+V} \quad \text{d'où}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2' + \log \frac{B^{2-}}{(BH^-)} = \text{p}K_2' + \log \frac{(V-20)}{20} \quad (4)$$

L'expression (1) montre que  $\text{pH} = \text{p}K_1$  pour  $V = 10/4$  et on lit sur la courbe  $\text{p}K_1 = 3.5$

L'expression (2) montre que  $\text{pH} = \text{p}K_1'$  pour  $V = 20/3$  d'où  $\text{p}K_1' = 5.0$

L'expression (3) montre que  $\text{pH} = \text{p}K_2$  pour  $V = 15$  d'où  $\text{p}K_2 = 7.0$

L'expression (4) donne  $\text{p}K_2' = 11.0$

On peut à présent vérifier la validité du modèle simplifié en superposant les équations (1) à (4) à la courbe : figure (6).

L'accord est bon sauf bien sûr aux points équivalents où il faut déterminer le pH par la RIMI correspondante (équations (1') à (3')).

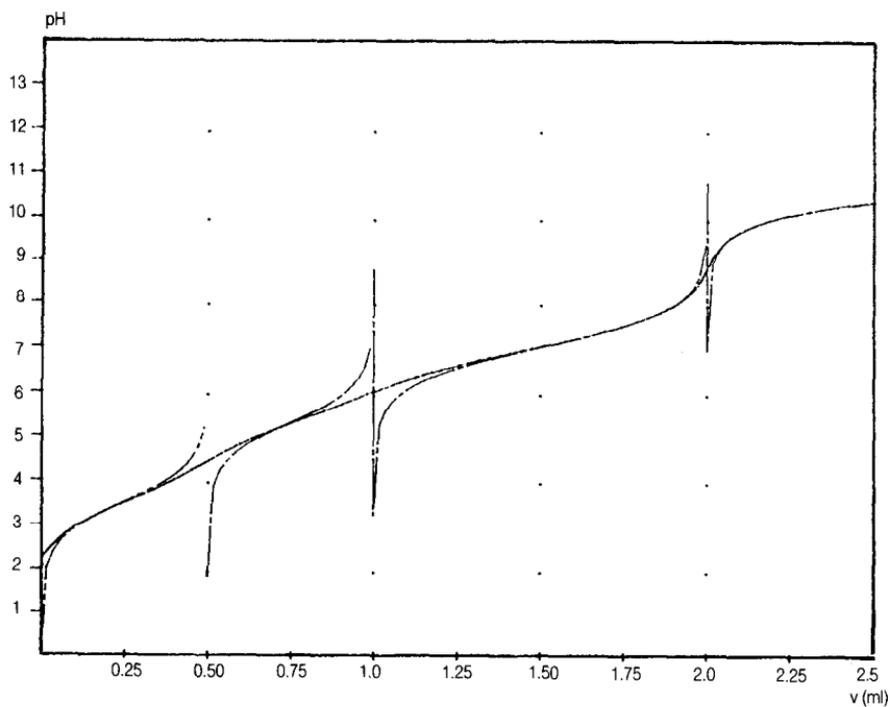


Figure 6 - Courbe de dosage de  $AH_2$  par  $B^{2-}$  et superposition des expressions obtenues par un traitement séquentiel.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. PROUST, M. HEERDT - B.U.P. 708 1173 (Novembre 1989)
- [2] Paul A. GIGUERE - J. Chem. Ed. 56 571 (Sept. 79)
- [3] G. CHARLOT, D. BEZIER : Analyse Quantitative Minérale - Masson 1955