



Frédéric Elie on
ResearchGate

Acides et indicateurs *Le chou rouge comme indicateur d'acidité*

Frédéric Élie
27 février 2004

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Pour identifier le caractère acide ou basique d'un produit en chimie, on trouve nombre d'indicateurs colorés, tels l'hélianthine ou le bleu de bromothymol... Mais une solution réalisée à partir du chou rouge peut aussi remplir ce rôle. Je le présente simplement ci-après en profitant de faire quelques rappels sur la notion d'acide et de base, et le dosage acido-basique, selon la théorie de Brønsted et Lowry (1923).

1 - Présentation de l'expérience

1.1 - Préparations

Prendre un demi chou rouge et le découper en petits morceaux. Les plonger dans de l'eau déjà chaude et laisser porter au début de l'ébullition (juste le frémissement). L'eau s'est colorée en violet. Laisser refroidir. Filtrer le tout dans une passoire. Passer le liquide recueilli dans un filtre papier à café. Le liquide final est violacé: c'est du jus de chou rouge.

Disposer trois tubes à essais et y verser le même volume d'eau distillée, d'acide chlorhydrique du commerce (concentration 0,1 M c'est-à-dire 1 volume d'acide pure dans 10 volumes d'eau pure) et de soude caustique du commerce (0,1 M). A l'aide d'une pipette laisser tomber dans chaque tube le même nombre de gouttes de jus de chou rouge, agiter les tubes et reposer.

1.2. Observations

On obtient trois teintes différentes (voir photo ci-après): jaune-vert pour le tube contenant la soude, violacé pour l'eau pure, et rouge-rosé pour l'acide chlorhydrique. Le jus de chou rouge a changé de teinte selon le degré d'acidité ou de basicité de la solution avec laquelle il se mélange: il se comporte donc comme un indicateur coloré.



(photo: F. Élie)

Je vais rappeler ci-après ce qu'est un acide et une base, puis je présenterai succinctement quelques indicateurs colorés dont le jus de chou rouge...

2 - Notions sur les acides et les bases

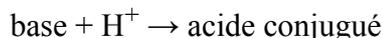
2.1 - Définition d'un acide et d'une base

On doit à Brønsted et Lowry (1923) les définitions modernes suivantes sur les acides et les bases :

- est un **acide** toute solution capable de libérer un proton (c'est-à-dire un noyau d'hydrogène H^+) : à l'issue de cette libération on obtient la base conjuguée de l'acide concerné :



- est une **base** toute solution capable d'accepter un proton : à l'issue on obtient l'acide conjugué de la base concernée :



Ainsi, les acides et les bases sont classés par couples acide/base dont les éléments sont conjugués l'un de l'autre. On verra ci-après que ces couples sont caractérisés par une grandeur appelée pKa et qui les classe selon leur force. Le pKa est une donnée physique du couple acide/base, il ne doit pas être confondu avec le fameux pH qui, lui, mesure la proportion d'acide dans une solution, comme on le verra aussi ! Par exemple une substance caractérisée par un fort pKa (base forte) peut donner une solution de pH faible (peu basique) selon sa dilution.

Exemples de couple acide/base :

- chlorure d'hydrogène/ion chlorure :



(l'acide est le chlorure d'hydrogène, ou acide chlorhydrique, et sa base conjuguée est l'ion chlorure)

- ammoniac/ion ammonium :



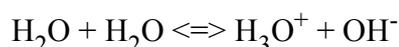
(l'ammoniac est la base, et son acide conjugué est l'ion ammonium)

En fait, la libération d'un proton, ou sa capture, ne sont jamais des processus spontanés. Pour que cela se produise il faut mettre ensemble un acide et une base. La réaction d'un acide A avec une base B produit la base conjuguée de A et l'acide conjugué de B :





De plus, les solutions acides ou basiques sont par définition des mélanges avec l'eau selon diverses concentrations. Or il se trouve que l'eau, comme tout solvant, possède le caractère amphotère, c'est-à-dire est à la fois acide et basique: elle a un conjugué aussi bien acide, l'ion hydronium H_3O^+ , que basique, l'ion hydroxyde OH^- . La dissociation de l'eau en ses composants conjugués s'appelle **autoprotolyse de l'eau** :



La réaction est d'équilibre, c'est-à-dire qu'elle s'effectue dans les deux sens: les ions résultant de la dissociation de l'eau se recombinaient pour redonner de l'eau et ainsi de suite. On peut donc appliquer la **loi d'action de masse** (Guldberg et Waage) et définir la **constante d'équilibre** de cette réaction K :

$$K = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})^2}$$

où les parenthèses désignent les concentrations molaires. Mais la concentration molaire de l'eau (nombre de moles de H_2O dans 1 litre d'eau liquide) vaut (masse de 1 litre d'eau)/(masse de 1 mole d'eau) = 1000 g/18 g = 55,5. D'autre part il a été établi expérimentalement que la quantité $K_a = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})}$, appelée **constante d'acidité de l'eau** (voir plus bas) est constante et vaut $1,8 \cdot 10^{-16}$ aux conditions normales (1 atm et 25°C). Par conséquent le produit des concentrations molaires en ion hydronium et en ion hydroxyde est constant et est égal sous ces mêmes conditions à :

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) = 55,5 \times 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14} \text{ (sous 1 atm et 25°C)}$$

K_e est appelée le produit ionique de l'eau. Il est important de souligner que le produit ionique de l'eau est très sensible aux variations de température comme le montre le tableau ci-après :

température °C	K_e (en 10^{-14})
0	0,12
18	0,58
25	1
50	5,6
75	19
100	48

J'indiquerai en annexe la loi quantitative de cette variation en appliquant l'équation de Van't Hoff...

Il s'ensuit que dans une solution les concentrations d'acide et de base sont inversement proportionnelles, pour une température donnée. On définit alors le pH et le pOH comme les logarithmes décimaux de ces concentrations :

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ et } \text{pOH} = -\log(\text{OH}^-)$$

avec bien entendu la relation :

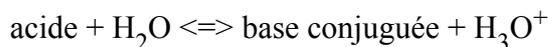
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{p}K_e = -\log K_e$$

Seule la donnée de la concentration de l'ion hydronium, c'est-à-dire le pH, suffit pour évaluer le caractère acide ou basique de la solution :

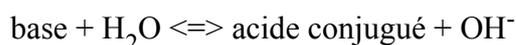
une solution est acide si $0 \leq \text{pH} < 7$, neutre pour $\text{pH} = 7$ et basique si $7 < \text{pH} \leq 14$

Au vu de cette propriété particulière de l'eau, la définition d'un acide et d'une base doit alors être étendue à la façon qu'a la substance de réagir avec l'eau, donc avec ses composés conjugués issus de son autoprotolyse. En effet, le proton, qu'il soit cédé ou au contraire capturé, provient toujours de l'ion hydronium, et par suite les définitions deviennent :

- Un **acide** est ce qui peut libérer dans l'eau l'ion hydronium pour donner sa base conjuguée :



- Une **base** est ce qui peut libérer dans l'eau l'ion hydroxyde pour donner son acide conjugué :



Exemples: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, ou encore $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, etc... mettent toujours en œuvre les couples acides-base dans l'eau. Ces réactions sont d'équilibre et leur constante d'équilibre peut être définie par la **loi d'action de masse** :

$$K = \frac{(\text{base conjuguée})(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{acide})(\text{H}_2\text{O})}$$

En supposant que la concentration molaire de l'eau ne change pratiquement pas au cours de la réaction, égale à 55,5 moles/litre, on introduit la **constante d'acidité** K_a par :

$$K_a = 55,5 \times K = \frac{(\text{base conjuguée})(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{acide})}$$

La constante d'acidité ne dépend que de la température et caractérise la force avec laquelle l'acide réagit avec l'eau pour donner sa base conjuguée.

On utilise aussi le $\text{p}K_a$ par: $\text{p}K_a = -\log K_a$. Chaque couple acide/base est caractérisé par son $\text{p}K_a$. Un $\text{p}K_a$ proche de zéro (ou K_a très grand) indique un couple dont la composante acide est presque totalement dissociée dans l'eau (concentration (acide) élevée), à l'inverse un $\text{p}K_a$ très grand (ou K_a très petit) dénote une composante conjuguée basique presque totalement dissociée dans l'eau (concentration (base) élevée). Quelles sont les valeurs extrêmes possibles pour le $\text{p}K_a$? Pour répondre à cette question il suffit d'appliquer les relations ci-dessus au cas où l'acide est seulement l'ion hydronium lui-même: la base conjuguée étant l'eau H_2O , la constante d'acidité de l'ion hydronium est égale à la concentration molaire de l'eau aux conditions standard, soit $K_a = 55,5$. Et puisque l'ion hydronium est présent dans toutes les solutions acides, cette valeur marque la frontière entre les acides forts et les acides faibles: un acide est fort si son K_a est supérieur à 55,5, ou encore si $\text{p}K_a < -1,74$. C'est le cas de l'acide chlorhydrique HCl (ou chlorure d'hydrogène), de l'acide sulfurique H_2SO_4 , de l'acide chlorique HClO_3 et de l'acide perchlorique HClO_4 : ce sont tous des acides forts. A l'autre bout on trouve comme acide très faible l'eau dans sa décomposition en sa base conjuguée ion hydroxyde; le K_a est alors égal à la constante d'acidité de l'eau K_e : $K_a = K_e = 1,8 \cdot 10^{-16}$ qui marque la frontière avec les acides extrêmement faibles. Un acide est très faible si $K_a > K_e$ ($\text{p}K_a < 15,7$) et extrêmement faible si $K_a < K_e$ ($\text{p}K_a > 15,7$).

En résumé:

$\text{Acide} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{base conjuguée} + \text{H}_3\text{O}^+$	Acide fort : acide totalement dissocié dans l'eau, base extrêmement faible	$K_a > 55,5$ ($\text{p}K_a < -1,74$)
$\text{Acide} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{base conjuguée} + \text{H}_3\text{O}^+$	Acide assez fort : acide dissocié dans l'eau, base très faible	$10^{-4} < K_a < 55,5$ ($-1,74 < \text{p}K_a < 4$)

Acide + H ₂ O \rightleftharpoons base conjuguée + H ₃ O ⁺	Équilibre : acide et base conjuguée coexistent, acide et base faibles	10 ⁻⁴ < K _a < 10 ⁻¹⁰ (4 < pK _a < 10)
Acide + H ₂ O \leftarrow base conjuguée + H ₃ O ⁺	Acide très faible, base assez forte : base dissociée dans l'eau	1,8.10 ⁻¹⁶ < K _a < 10 ⁻¹⁰ (10 < pK _a < 15,7)
Acide + H ₂ O \leftarrow base conjuguée + H ₃ O ⁺	Base forte : base totalement dissociée dans l'eau, acide extrêmement faible	K _a < 1,8.10 ⁻¹⁶ (pK _a > 15,7)

Le tableau ci-après donne quelques couples acide-base classés par force acide décroissante :

acide	base	pK _a
Ion hydronium H ₃ O ⁺	Eau H ₂ O	-1,74
Acide tricchloroéthanoïque CCl ₃ CO ₂ H	Ion trichloroéthanoate CCl ₃ CO ₂ ⁻	0,60
Acide iodique HIO ₃	Ion iodate IO ₃ ⁻	0,79
Acide éthanedioïque (oxalique) H ₂ C ₂ O ₄	Ion hydrogénooxalate HC ₂ O ₄ ⁻	1,25
Acide dichloroéthanoïque CHCl ₂ CO ₂ H	Ion dichloroéthanoate CHCl ₂ CO ₂ ⁻	1,26
Acide périodique HIO ₄	Ion periodate IO ₄ ⁻	1,6
Ion hydrogénéthiosulfate HS ₂ O ₃ ⁻	Ion thiosulfate S ₂ O ₃ ²⁻	1,72
Acide sulfureux (dioxyde de soufre) SO ₂ , H ₂ O	Ion hydrogénosulfite HSO ₃ ⁻	1,89
Ion hydrogénosulfate HSO ₄ ⁻	Ion sulfate SO ₄ ²⁻	1,94
Acide phosphorique H ₃ PO ₄	Ion dihydrogénophosphate H ₂ PO ₄ ⁻	2,16
Ion hexaquafer III Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	Ion pentaquaahydroxofer III Fe(H ₂ O) ₅ (OH) ³⁺	2,2
2,4,6-trinitrophénol (acide picrique) (NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	2,4,6-trinitrophénate (ion picrate) (NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻	2,3
acide chloroéthanoïque CH ₂ ClCO ₂ H	Ion chloroéthanoate CH ₂ ClCO ₂ ⁻	2,86
Acide 2-hydroxybenzoïque (salicylique) C ₇ H ₆ O ₃	Ion salicylate C ₇ H ₅ O ₃ ⁻	3,0
Acide citrique H ₄ Cit	Ion trihydrogénéocitrate H ₃ Cit ⁻	3,1
Acide fluorhydrique HF	Ion fluorure F ⁻	3,17
Acide nitreux HNO ₂	Ion nitrite NO ₂ ⁻	3,29
Acide méthanoïque (formique) HCO ₂ H	Ion formiate HCO ₂ ⁻	3,77
Acide benzoïque C ₆ H ₅ CO ₂ H	Ion benzoate C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	4,20
Ion hydrogénooxalate HC ₂ O ₄ ⁻	Ion oxalate C ₂ O ₄ ²⁻	4,29
Ion anilinium C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	Aniline C ₆ H ₅ NH ₂	4,62
Acide éthanoïque (acétique) CH ₃ CO ₂ H	Ion éthanoate (acétate) CH ₃ CO ₂ ⁻	4,75
Ion trihydrogénéocitrate H ₃ Cit ⁻	Ion dihydrogénéocitrate H ₂ Cit ⁻	4,8

acide	base	pKa
Acide propanoïque $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ion propanoate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	4,87
Ion pyridinium $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	Pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5,18
Ion hexaquafer II $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	Ion pentaaquahydrofer II $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	5,7
Ion hydroxylammonium NH_3OH^+	Hydroxylamine NH_2OH	6,09
Acide carbonique (dioxyde de carbone) $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-	6,37
Ion dihydrogénocitrate H_2Cit^-	Ion hydrogénocitrate HCit^-	6,4
Ion hydrogénochromate HCrO_4^-	Ion chromate CrO_4^{2-}	6,50
Acide sulfhydrique H_2S	Ion hydrogénosulfure HS^-	7,05
Ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^-	Ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}	7,21
Ion hydrogénosulfite HSO_3^-	Ion sulfite SO_3^{2-}	7,26
Acide hypochloreux HClO	Ion hypochlorite ClO^-	7,53
Ion hydrazinium N_2H_5^+	Hydrazine N_2H_4	8,1
Acide hypobromeux HBrO	Ion hypobromite BrO^-	8,60
Acide borique H_3BO_3	Ion borate H_2BO_3^-	9,23
Ion ammonium NH_4^+	Ammoniac NH_3	9,25
Acide cyanhydrique HCN	Ion cyanure CN^-	9,31
Ion triméthylammonium $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	Triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,91
Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Ion phénate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	9,95
Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-	Ion carbonate CO_3^{2-}	10,32
Ion éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	Éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,67
Ion méthylammonium CH_3NH_3^+	Méthylamine CH_3NH_2	10,72
Ion diméthylammonium $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	Diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	11,07
Acide ascorbique (vitamine C) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Ion ascorbate $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	11,6
Acide hypoiodieux HIO	Ion hypoiodique IO^-	12,30
Ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}	Ion phosphate PO_4^{3-}	12,32
Ion hydrogénosulfure HS^-	Ion sulfure S_2^-	12,92
Eau H_2O	Ion hydroxyde OH^-	15,74

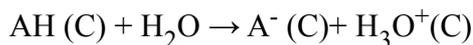
2.2 - Détermination du pH d'un acide ou d'une base

Selon la force d'un acide, ou d'une base, le pH de la solution dépend de sa concentration selon différentes modalités :

2.2.1 - pH d'une solution contenant un acide fort

Si dans la solution aqueuse l'acide est fort alors sa réaction avec l'eau va conduire à sa dissolution totale.

Par conséquent, à une concentration molaire initiale C de l'acide AH va correspondre au terme de la réaction des produits de même concentration: l'ion A⁻ (base conjuguée) résultant de la déprotonation de l'acide AH, et bien sûr l'ion hydronium qui résulte de cette dernière :



où j'ai indiqué entre parenthèses les concentrations avant et après réaction. La concentration de l'ion hydronium, ou le pH, est égale à celle de l'acide initiale, par conséquent pour un acide fort totalement dissocié :

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

2.2.2 - pH d'une solution contenant un acide faible

Dans ce cas la réaction de dissociation de l'acide AH dans l'eau est équilibrée: on peut définir sa constante d'équilibre par la loi d'action de masse et cette constante est forcément égale au K_a du couple acide-base correspondant, ce qui permet de relier le pH à la concentration initiale de l'acide :



où x est la concentration molaire des produits formés à l'équilibre, c'est-à-dire à volume constant le nombre de moles ayant réagi : x = 0 au départ. La quantité (C-x) représente le nombre de moles restant d'acide à l'équilibre. La constante d'acidité donne :

$$K_a = (\text{A}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{AH}) = x^2/(C - x)$$

Or l'acide étant faible il se dissocie peu dans l'eau et donc la concentration initiale évolue peu : x << C, d'où en première approximation : K_a ≈ x²/C et comme x = (H₃O⁺) il vient pour un acide faible :

$$\text{pK}_a = - \log x^2 + \log C$$

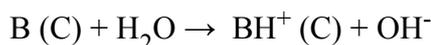
c'est-à-dire:

$$\text{pH} = (\text{pK}_a - \log C)/2$$

NB : la dissociation d'un acide faible (ou d'une base faible, comme de tout électrolyte faible) est d'autant plus favorisée que la concentration initiale est faible: c'est la *loi de dilution* d'Ostwald (1888) dont une démonstration est proposée en annexe.

2.2.3 - pH d'une solution contenant une base forte

Dans ce cas la réaction de la base B avec l'eau conduit à sa dissociation totale: la concentration initiale C de la base se retrouve chez les produits de la réaction BH⁺ (acide conjugué) et l'ion hydroxyde :



On a immédiatement le lien direct entre le pOH et la concentration initiale de la base C :

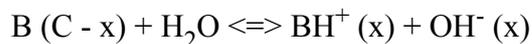
$$\text{pOH} = - \log C$$

soit encore dans le cas de la base forte : pH = 14 + log C

2.2.4 - pH d'une solution contenant une base faible

Comme pour le cas de l'acide faible, la dissociation de la base dans l'eau reste faible et la réaction est

d'équilibre:



la loi d'action de masse conduit comme pour les acides à définir la constante de basicité, notée ici K_b pour la base :

$$K_b = (BH^+)(OH^-)/(B) = x^2/(C - x) \approx x^2/C \text{ puisque } x \ll C$$

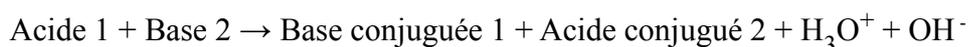
or il est facile de montrer (exercice!) que le K_b est relié au K_a par: $K_b K_a = K_e = 10^{-14}$. Par conséquent pour une base faible on a :

$$pH = 7 + (pK_a + \log C)/2$$

En résumé : le pH des acides forts et des bases fortes est indépendant du pKa de leur couple acide-base et ne dépend que de leur concentration initiale. Pour les acides et les bases faibles, il dépend aussi de leur pKa. Ainsi, pour un acide faible, pour maintenir un pH faible (solution assez acide) tout en ayant une concentration relativement faible, il faut que son pKa soit également assez faible (mais pas trop sinon ce serait un acide fort).

2.3 - Réaction d'un acide et d'une base : courbe de neutralisation

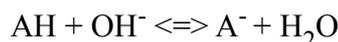
De ce qui précède il ressort que la réaction d'un acide avec une base fait intervenir celle de l'ion hydronium avec l'ion hydroxyde, les autres produits de la réaction, composés ioniques, forment un sel et ne jouent plus de rôle dans la détermination du pH :



(la base et l'acide se combinent pour former un sel et les ions hydronium et hydroxyde se combinent pour former de l'eau $2H_2O$) donc lorsqu'un acide HA réagit avec une base B, celle-ci a pour effet de lui apporter l'ion hydroxyde avec lequel il va réagir pour donner sa base conjuguée A^- et de l'eau: lorsque la base B est ajoutée progressivement le pH de la solution varie (il augmente), et parallèlement les nombres de moles N_B et N_A (ou les concentrations molaires (B) et (HA)) de la base et de l'acide se rapprochent au fur et à mesure jusqu'à s'égaliser au point de neutralisation $N_A = N_B$ (ou (B) = (HA)). C'est le dosage de l'acide par la base. La courbe de neutralisation (ou de dosage) est alors obtenue lorsqu'on observe comment évolue le pH lorsque la concentration en base (B) augmente. On va voir que la détermination du point de neutralisation (B) = (HA) permet de remonter à la connaissance de la concentration initiale de la solution acide que l'on a dosée. Bien entendu ce qui est dit ici pour le dosage d'un acide par une base se transpose sans difficulté au dosage d'une base par un acide (le pH diminue alors).

Dans ce qui suit je traite le cas du dosage d'un acide faible par une base forte. Le cas du dosage d'un acide fort par une base faible ou par une base forte est différent et sera traité dans un autre article.

Considérons donc le dosage de l'acide faible AH par la base faible B qui lui apporte l'ion hydroxyde OH^- selon la réaction :



(la réaction est d'équilibre car l'acide et la base sont faibles). Avant addition de base la concentration initiale de l'acide est C' et celles de l'ion hydroxyde et de la base conjuguée sont évidemment nulles. Pour déterminer l'évolution de la concentration en ion hydronium (H_3O^+) ou le pH en fonction de celle de la base ajoutée (B), on dispose des relations suivantes :

- constante d'acidité de l'acide (HA) connue et fixée: $K_a = (A^-)(H_3O^+)/(HA)$
- conservation de la charge électrique pendant la réaction: $(B) + (H_3O^+) = (A^-) + (OH^-)$ (car B apporte la charge de son ion B^+)

- conservation de la masse pendant la réaction: $(HA) + (A^-) = C'$
- produit ionique: $K_e = (H_3O^+)(OH^-)$

En éliminant entre ces équations les grandeurs (HA) , (A^-) et (OH^-) on parvient après quelque calcul à écrire la relation entre (H_3O^+) et (B) , mais elle n'est pas très simple :

$$y = K_a [C' - x - y + K_e/y] / [x + y - K_e/y] \quad (\clubsuit)$$

où on a posé $y = (H_3O^+)$ et $x = (B)$, on obtient une équation du troisième degré en y paramétrée par x , dont la résolution donne la courbe de dosage $pH = -\log y = f(x)$:

$$y^3 - (K_a + x)y^2 + [K_e + K_a(C' - x)]y + K_eK_a = 0$$

Cette relation est absolument générale pour tout dosage d'un acide faible par une base forte. Sa résolution, fastidieuse, est esquissée en annexe, mais il vaut mieux chercher des simplifications à partir de la forme (\clubsuit) pour les différentes phases du dosage :

- Au tout début du dosage : $x = 0$ et $(OH^-) \ll (H_3O^+)$ c'est-à-dire $K_e/y \ll 1$

La relation (\clubsuit) devient alors indépendante de x : $y \approx K_a (C' - y)/y$ ou encore: $y^2 + K_a y - K_a C' = 0$, équation du second degré de solution positive :

$$y = [(K_a^2 + 4K_a C')^{1/2} - K_a] / 2$$

Si de plus on a $K_a \ll C'$ (acide assez fort et/ou de concentration élevée) la relation précédente se simplifie en $y \approx (K_a C')^{1/2}$, soit la formule du pH pour un acide faible :

$$pH = 1/2 (pK_a - \log C')$$

- Au début du dosage (entre 0 et 10% de la neutralisation) : seule (OH^-) est négligeable ($K_e/y \ll 1$) et (B) est encore petit devant (H_3O^+) ($x \ll y$) ; la relation (\clubsuit) donne alors :

$$y \approx K_a (C' - y)/(x + y)$$

de racine :

$$y = 1/2 \cdot [-(x + K_a) + ((x + K_a)^2 + 4K_a C')^{1/2}]$$

- Phase précédant la neutralisation mais encore assez éloignée d'elle (entre 10 et 90% de la neutralisation): dans ce cas (H_3O^+) et (OH^-) sont négligeables devant (B) d'où: $K_e/y \ll 1$ et $y \ll x$. La relation (\clubsuit) devient approximativement : $y \approx K_a (C' - x)/x$, soit :

$$pH = pK_a + \log [(B)/(C' - (B))] \quad (\text{formule d'Henderson})$$

Cette relation montre deux choses : 1°) au point de demi-neutralisation $(B) = C'/2$ on a $pH = pK_a$ pour tout acide faible - 2°) les courbes $pH = f(B)$ présentent la même allure quel que soit l'acide faible, mais elles sont décalées verticalement de leurs pK_a .

- Phase avant mais près de la neutralisation (zone de virage, entre 90 et 100% de la neutralisation): dans ce cas $y \ll x$ (concentration en base grande) d'où $K_e/x \ll 1$, la relation (\clubsuit) devient :

$$y \approx [K_a(C' - x) + (K_a^2(C' - x)^2 + 4K_a K_e x)^{1/2}] / 2x$$

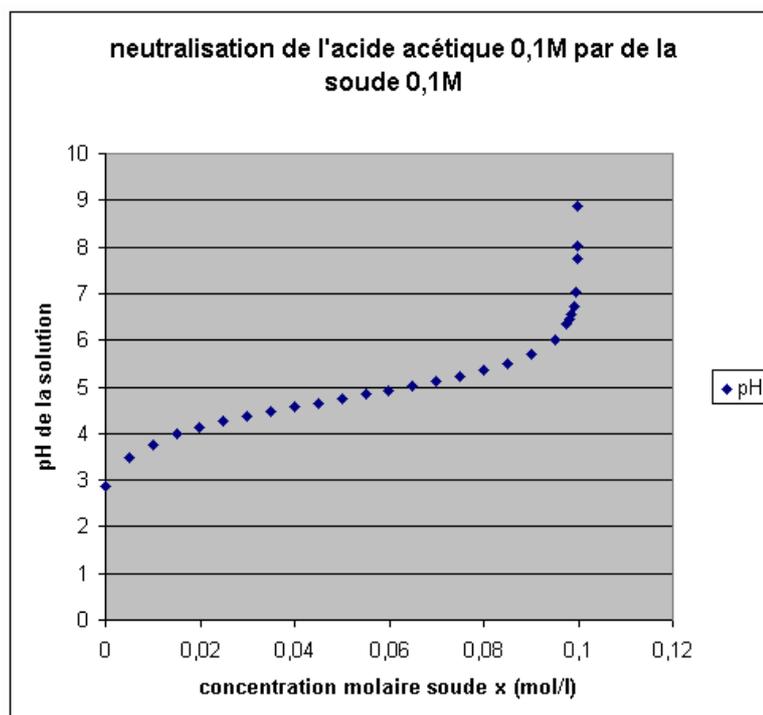
- Neutralisation: $C' = x$, la relation précédente donne :

$$y = (K_e K_a / C')^{1/2}$$

soit

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pKa} + 14 + \log C')$$

Au final on obtient une courbe de dosage du type de celle ci-dessous (neutralisation de l'acide acétique CH_3COOH du vinaigre par la soude NaOH) :



(calculs: F. Élie, voir ci-après)

Comme je l'ai dit plus haut la connaissance du pH au point de neutralisation permet de remonter à la concentration initiale C' de l'acide dosé : $\log C' = 2\text{pH} - \text{pKa} - 14$. Et au point de demi-neutralisation on a $\text{pH} = \text{pKa}$, autrement dit au point d'inflexion de la courbe on peut déduire la constante d'acidité de l'acide dosé.

3 - Faites le calcul vous-même !

Par le lien suivant, vous pouvez reprendre cette courbe de dosage en changeant d'acide (et donc son pKa), et en laissant inchangés les autres paramètres : consulter le tableau des pKa des couples acide/base donné plus haut.

[Courbe de dosage d'un acide faible 0,1M par la soude de concentration 0,1M](#)

NB : Lors du dosage de AH par B, ce sont généralement les volumes de B versés que l'on mesure et non pas directement sa concentration x ; il faut donc savoir calculer celle-ci en fonction de ce volume versé. Voici donc un petit rappel pratique pour cela. Les concentrations molaires sont mesurées en moles/litre (mol/l). Une solution (3) de concentration $C'' = 0,1\text{M}$ signifie 0,1 mol/l, donc un volume V'' de la solution (3) contient $N'' = C''V'' = 0,1 V''$ moles. Si on ajoute ce volume de la solution (3) dans une autre solution (2) de volume V' , le volume final est $V'' + V'$.

En *l'absence de réaction* entre (3) et (2), la nouvelle concentration molaire de la solution (3) dans le mélange (3) + (2) devient: $x'' = N''/(V'' + V') = C''V''/(V'' + V')$ puisque le nombre de moles de (3) reste le même.

De même, pour la solution (2) de concentration initiale $C' = N'/V'$, son mélange avec la solution (3) conduit à une nouvelle concentration $x' = N'/(V'' + V') = C'V'/(V'' + V')$.

Par contre, *en cas de réaction* de (3) avec (2), les N'' moles de (3) ont formé n moles de nouveau produit (1) par réaction avec n moles de (2) selon la proportion stœchiométrique $s = n/N''$ et il reste $N'' - n$ moles de (3) et $N' - n$ moles de (2) dans un volume $V'' + V'$. Leurs nouvelles concentrations molaires sont donc :

$$\text{pour (3): } x'' = (N'' - n)/(V'' + V') = (C''V'' - n)/(V'' + V') = C''V''(1 - s)/(V'' + V')$$

$$\text{pour (2): } x' = (N' - n)/(V'' + V') = (C'V' - n)/(V'' + V') = (C'V' - sC''V'')/(V'' + V')$$

$$\text{pour le produit formé (1): } x = n/(V'' + V') = sN''/(V'' + V') = sC''V''/(V'' + V')$$

Dans le cas où les concentrations initiales de (3) et (2) sont les mêmes ($C'' = C'$) comme pour le dosage de l'acide acétique 0,1M par la soude 0,1M, et avec un coefficient stœchiométrique $s = 1$ (réaction mole pour mole) comme c'est le cas des réactions acide-base, les relations ci-dessus se simplifient en :

$$x'' = 0 \text{ (il ne reste plus de (3) dans la solution)}$$

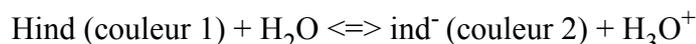
$$x' = C'(V' - V'')/(V'' + V')$$

$$x = C''V''/(V'' + V')$$

Ainsi, dans les formules théoriques de la neutralisation d'un acide faible (2) par une base forte (3) V' est le volume initial de la solution acide, C' sa concentration initiale; le volume ajouté de la base B de concentration initiale C'' est V'' et correspond à la concentration molaire x donnée ci-dessus.

4 - Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des produits organiques (bases ou acides organiques) dont la couleur change avec le pH de la solution où ils sont mélangés. Ces couleurs sont associées à la transformation de la forme acide à la forme basique (ou inversement) que peut prendre l'indicateur (noté ind dans les réactions) :



Lorsque l'indicateur est placé en milieu acide, il y a excès d'ion hydronium et la réaction est déplacée dans le sens \leftarrow et la couleur est donc celle de Hind (couleur 1). A l'inverse en milieu basique la réaction est déplacée dans le sens \rightarrow par excès d'ion hydroxyde et la couleur est celle de l'ion ind^- (couleur 2). A quel pH a-t-on coexistence des deux formes Hind et ind^- de l'indicateur en concentration égale? Autrement dit pour quel pH a-t-on : $(\text{ind}^-) = (\text{Hind})$? La constante d'acidité de l'indicateur est :

$$K = (\text{ind}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{Hind})$$

par conséquent la coexistence entraîne : $K = (\text{H}_3\text{O}^+)$ soit $\text{pH} = \text{pK}$ de l'indicateur. Lorsque cette condition est remplie les deux couleurs 1 et 2 se superposent pour donner la "*teinte sensible*" qui apparaît de manière progressive, et disparaît, sur une zone étendue appelée *zone de virage*.

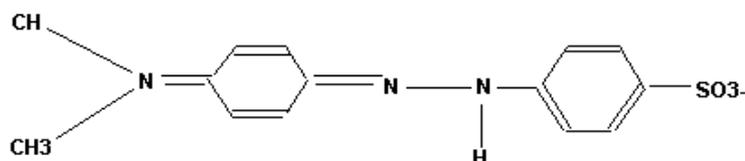
Voici quelques indicateurs classiques avec leurs zones de virage :

indicateur	Teinte en milieu acide	Teinte en milieu basique	pH de virage
Vert de malachite	jaune	vert	0,13-2,0
Jaune d'alizarine	rouge	jaune	1,9-3,3
Bleu de thymol	rouge	jaune	1,2-2,8
hélianthine	rouge	jaune	3,1-4,4
Bleu de bromophénol	jaune	bleu	3,0-4,6
Rouge d'alizarine	jaune	violet	3,7-5,2

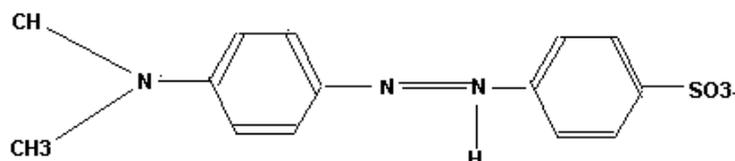
indicateur	Teinte en milieu acide	Teinte en milieu basique	pH de virage
Bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8-5,4
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2-6,2
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-7,6
Rouge de crésol	jaune	rouge	7,2-8,8
Bleu de thymol (2e virage)	jaune	bleu	8,0-9,6
phénolphtaléine	incolore	Rouge violacé	8,2-10,0
Rouge d'alizarine (2e virage)	violet	jaune	10,0-12,0
Jaune d'alizarine (2e virage)	jaune	violet	10,1-12,1
Vert de malachite (2e virage)	vert	incolore	11,5-13,2
Carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6-14,0

■ Exemple de la molécule de l'hélianthine :

- Forme acide : rouge

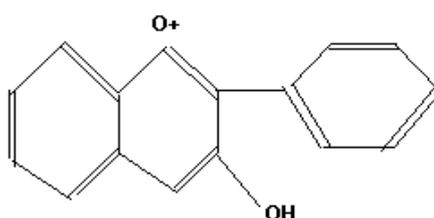


- Forme basique : jaune



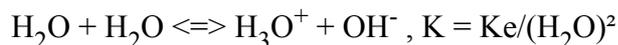
La plupart des molécules d'indicateurs présentent des noyaux aromatiques et des doubles liaisons carbone et azote. C'est bien le cas du chou rouge, par lequel j'ai commencé cet article. Sa molécule est une cyanidine (voir formule ci-dessous) dont les formes acide à basique sont responsables des couleurs suivantes :

- forme fortement acide: rouge (pH < 4)
- forme acide: rouge violacé (4 < pH < 6)
- forme neutre: violet (pH = 7)
- forme basique: vert (7 < pH < 12)
- forme fortement basique: jaune (12 < pH < 14)



Annexe 1 : Évolution du produit ionique de l'eau avec la température

Le produit ionique de l'eau $K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)$ intervient dans la constante d'équilibre K de l'autoprotolyse de l'eau :



Comme la concentration molaire de l'eau est une constante $(\text{H}_2\text{O}) = 55,5 \text{ mol/l}$, l'application de la **loi de Van't Hoff** à la constante d'équilibre K conduit à :

$$d/dT (\ln K_e) = \Delta H/RT^2$$

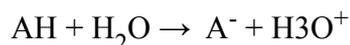
où ΔH est l'enthalpie de la réaction d'autoprotolyse (13,7 kcal) qui est une constante. Finalement K_e dépend de la température suivant une relation du type :

$$\ln K_e = - \Delta H/RT + \text{cste} = A/RT + B$$

où A et B sont des constantes, R constante des gaz parfaits.

Annexe 2 : Loi de la dilution d'Ostwald

Considérons la dissociation d'un acide AH de concentration molaire initiale C dans l'eau :



À l'équilibre, par unité de volume, x moles de AH ont réagi pour donner x moles de base conjuguée et x moles d'ion hydronium: il reste $C - x$ moles d'acide AH . La constante d'acidité vaut alors :

$$K_a = (\text{A}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)/(\text{AH}) = x^2/(C - x)$$

On définit le **degré d'avancement** par le rapport de nombre de moles ayant réagi sur le nombre de moles initial d'acide, soit:

$$a = x/C$$

On peut alors exprimer K_a avec ce degré d'avancement, il vient :

$$K_a = Ca^2/(1 - a)$$

Comme K_a est une constante caractéristique de l'acide, cette relation montre que le degré d'avancement de la dissociation de l'acide dans l'eau est d'autant plus élevé que la concentration de l'acide initiale est faible: autrement dit un acide se dissout d'autant plus facilement qu'il est dilué. C'est la **loi de dissociation d'Ostwald**, applicable également aux bases.

Annexe 3 : Esquisse du calcul exact de la loi de neutralisation d'un acide faible par une base forte

L'équation exacte de la neutralisation d'un acide faible par une base forte est, comme on l'a vu plus haut, une équation du troisième degré en y paramétrée par la concentration de la base x :

$$y^3 + ay^2 + by + c = 0$$

avec : $a = K_a + x$, $b = -[K_e + K_a(C - x)]$, $c = -K_aK_e$. Pour éliminer le terme en y^2 , on met le polynôme sous la forme canonique suivante avec le changement de variable $y = Y - a/3$, l'équation devient :

$$Y^3 + pY + q = 0$$

où l'on a posé : $p = b - a^2/3$ et $q = a(2a^2 - 9b)/27 + c$. La nature des racines de cette équation (c'est-à-dire solutions réelles ou complexes, doubles ou simples) est conditionnée par le discriminant $R = 4p^3 + 27q^2$. La méthode de résolution de Cardan conduit à identifier les solutions possibles suivantes :

$$Y_1 = u + v \text{ (racines réelles)}$$

$$Y_2 = uw + vw^2 \text{ (racines complexes)}$$

$$Y_3 = uw^2 + vw \text{ (racines complexes)}$$

avec $w = \cos p/3 + j \sin p/3$ et où u et v valent :

$$u = (-q/2 + ((q/2)^2 + (p/3)^3)^{1/2})^{1/3}, \text{ et } v = (-q/2 - ((q/2)^2 + (p/3)^3)^{1/2})^{1/3}$$

Si $R = 0$ il existe une racine double $Y = -3q/2p$ et une racine simple $Y' = 3q/p$ toutes deux réelles

Si $R < 0$ il y a 3 racines réelles.

Si $R > 0$ les racines sont complexes.

Par conséquent, dans le cas de la neutralisation où les racines doivent être réelles et positives, il faut s'assurer que $R \leq 0$ sur la plage $x = 0$ à $x = 1$. Le calcul donne

$$R = 4b^3 - a^2b^2 - 16ba^4/3 + c^2 + 4a^3c/27 - 2abc/3$$

Examinons le signe de R au début $x = 0$ et à la neutralisation. En $x = 0$: le calcul donne

$$R/C' = 16Ka^5/3 + 140Ka^4Ke/27C' - [4Ke^3/C' + 12Ke^2Ka + 12KeKa^2C'^2 + 4Ka^3C'^2 + Ka^4C' + 2Ka^2Ke^2/3C' + 8Ka^2Ke/3]$$

Dans cette expression les termes en $1/C'$ sont négligeables car les K sont très petites. Pour la même raison les termes en Ka^nKa^m sont négligeables devant les termes en $Ka^nKa^mC'^r$ (n, m et r sont des entiers) car C' est grand devant les K donc $Ka^5 \ll Ka^3C'^2$ ou encore $Ka^5 \ll KeKa^2C'^2$. Conclusion : en $x = 0$, $R < 0$. En $x = 1$ (neutralisation) :

$$R = -4Ke^3 - (Ka + C')^2Ke^2 + 16/3.Ke(Ka + C')^4 + Ka^2Ke^2 - 4(Ka + C')^3KaKe/27 - 2(Ka + C')Ke^2Ka/3$$

Dans cette expression le plus grand terme est $16KeC'^4/3$ et est très important devant tous les autres, par conséquent en $x = 1$ on a $R > 0$, les racines ne sont plus réelles.

N'allons pas plus loin dans ces calculs dont les développements sont fastidieux (les courageux les mèneront à leurs termes!) : quelque part, entre $x = 0$ et $x = 1$, vraisemblablement tout près de $x = 1$, la formule de la neutralisation n'admet plus de solutions réelles positives. En $x = 1$ l'évolution suit une asymptote infinie, ce que confirment les modèles simplifiés présentés plus haut.

Bibliographie

Maurice Ravaille : *Chimie générale*, éd. Baillièrre, Paris, 1968