

Chimie, chap 3-**DOSAGE ACIDO-BASIQUE**

***** *Comment déterminer une concentration et exploiter une courbe expérimentale* *****

A- pH-métrie et saut de pH

Principe et mise en œuvre, matériel (vu en TP-cours), courbe de dosage d'un acide fort ou d'un acide faible, courbe dérivée
Exemples de simulation, conditions du « saut de pH »

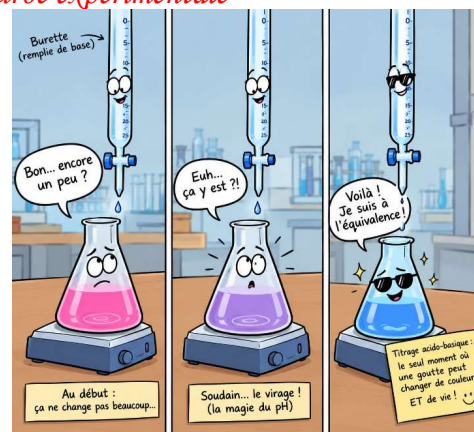
B- Volumétrie (= mesure directe de V_{eq})

Indicateurs colorés acidobasiques, validité du dosage

C- Conductimétrie

Loi de Kohlrausch. Mise en œuvre (en TP), Rôle de la dilution

Dosage d'un acide aminé par une base forte : point isoélectrique à $pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$



Principe général : C'est un **dosage avec réaction chimique**, aussi appelé **titrage**. La réaction de dosage doit être **quantitative** (et rapide, ce qui est toujours le cas des réactions acide-base). On doit donc avoir une constante d'équilibre la plus élevée possible. D'où :

- **Un acide est toujours dosé par une base forte** (*en général, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH*).
- **Une base est toujours dosée par un acide fort** (*en général une solution d'acide chlorhydrique HCl*).

1

A- pH-métrie et saut de pH1-Principe et mise en oeuvre

En pratique : on verse dans le bécher un volume connu du réactif à doser. Le réactif titrant, de concentration connue, est placé dans la burette et ajouté progressivement. S'il n'y a qu'une réaction, elle est terminée à l'équivalence et les réactifs sont en proportions stœchiométriques. **ATTENTION** s'il y a plusieurs réactions possibles!!!

Matériel, précautions, électrodes et étalonnage : cf TP, **à connaître**

On trace la courbe **$pH = f(\text{volume versé})$**

Sous conditions (à connaître) : l'équivalence se traduit par un « saut » de **pH** sur la courbe
Dans certains cas, il est aussi possible de tracer la courbe dérivée

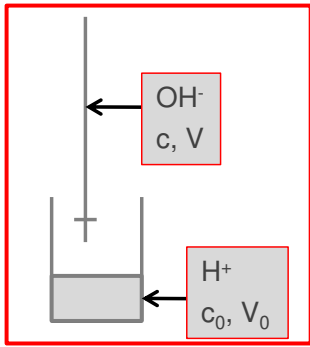
2- Allure de la courbe pour le dosage d'un monoacide, cas simples

Objectif : reconnaître un tel dosage et savoir l'exploiter

a) Dosage d'un acide fort par une base forte

On dose un volume V_0 d'une solution d'acide fort (HCl) de concentration c_0 par une base forte (NaOH) de concentration c . On note V le volume versé.

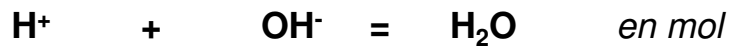
2



Réaction de dosage : $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ de constante $K =$

Volume V_{eq} à l'équivalence :

Faire un tableau d'avancement selon la valeur de V :



Mis en jeu, i :

f si $V < V_{\text{eq}}$:

f si $V = V_{\text{eq}}$:

f si $V > V_{\text{eq}}$:

• Quelle est la nature de la solution dans le bécher

• si $V < V_{\text{eq}}$:

• si $V = V_{\text{eq}}$:

• si $V > V_{\text{eq}}$:

3

➤ Allure de la courbe **pH** en fonction de **v**



➤ Courbe dérivée $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de **v** :

Quand on dispose de beaucoup de points expérimentaux, on peut tracer la courbe dérivée. *Comment est cette dérivée à l'équivalence?*

A noter, le tracé de la dérivée est surtout utile quand le saut de pH est peu visible (l'équivalence est peu marquée). Pourquoi?



➤ Conditions du saut de pH

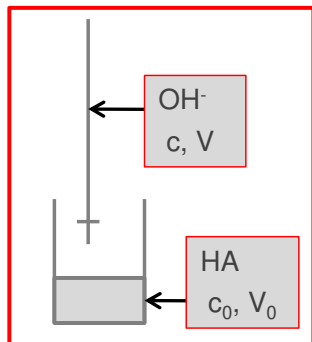
Analyser les simulations de courbes du § 3-a)



4

b) Dosage d'un acide faible par une base forte

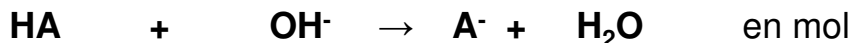
On dose un volume V_0 d'une solution d'acide faible noté **HA** (par ex. l'acide éthanóïque CH_3COOH de $pK_a = 4,8$), de concentration c_0 par une base forte (**NaOH**) de concentration c . On note V le volume versé.



Réaction de dosage : $\text{HA} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante $K =$

Volume V_{eq} à l'équivalence :

Faire un tableau d'avancement selon la valeur de V :



Mis en jeu, i :

f si $V < V_{\text{eq}}$:

f si $V = V_{\text{eq}}$:

f si $V > V_{\text{eq}}$:

- Donner la nature de la solution dans le bécher si $V < V_{\text{eq}}$:

si $V = V_{\text{eq}}$:

si $V > V_{\text{eq}}$:

5

➤ Allure de la courbe de dosage

Pour un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$, on observe que la courbe est quasiment une droite pour $1 \text{ mL} < V < 9 \text{ mL}$, soit « en gros » sur la majeure partie de la courbe avant l'équivalence. C'est la **zone d'Henderson**.

Justifier cette observation et indiquer dans quel intervalle est alors le pH.

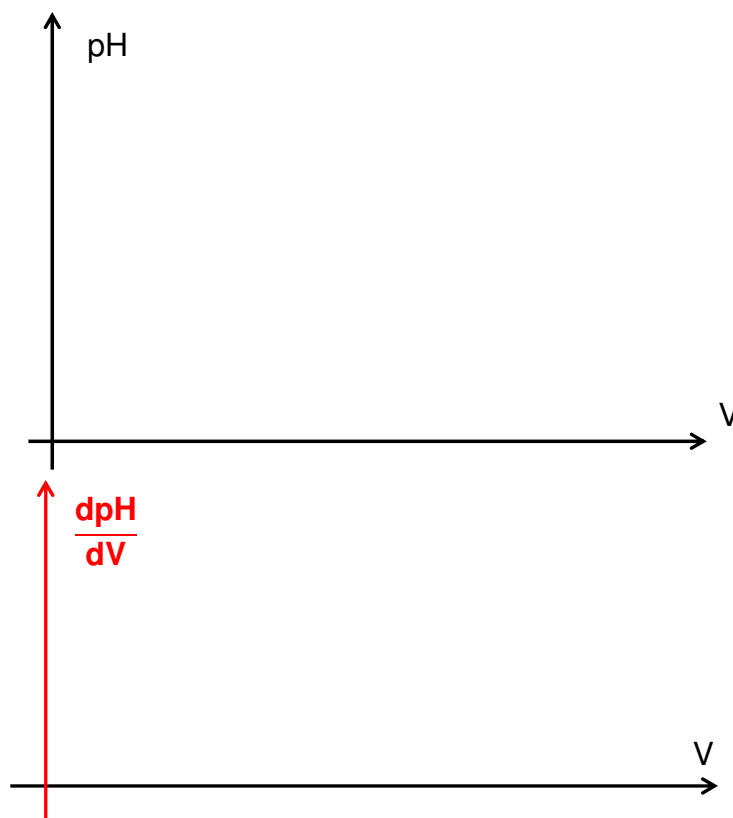
Point particulier : la **semi-équivalence**, pour $V = \frac{1}{2} V_{\text{eq}}$ $\text{pH}_{\frac{1}{2}} =$

Justification :

- Courbe dérivée $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de V :

- Conditions du saut de pH

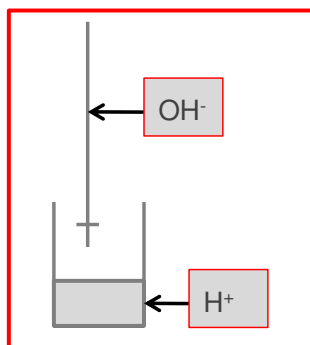
Analyser les simulations de courbes du § 3-b)



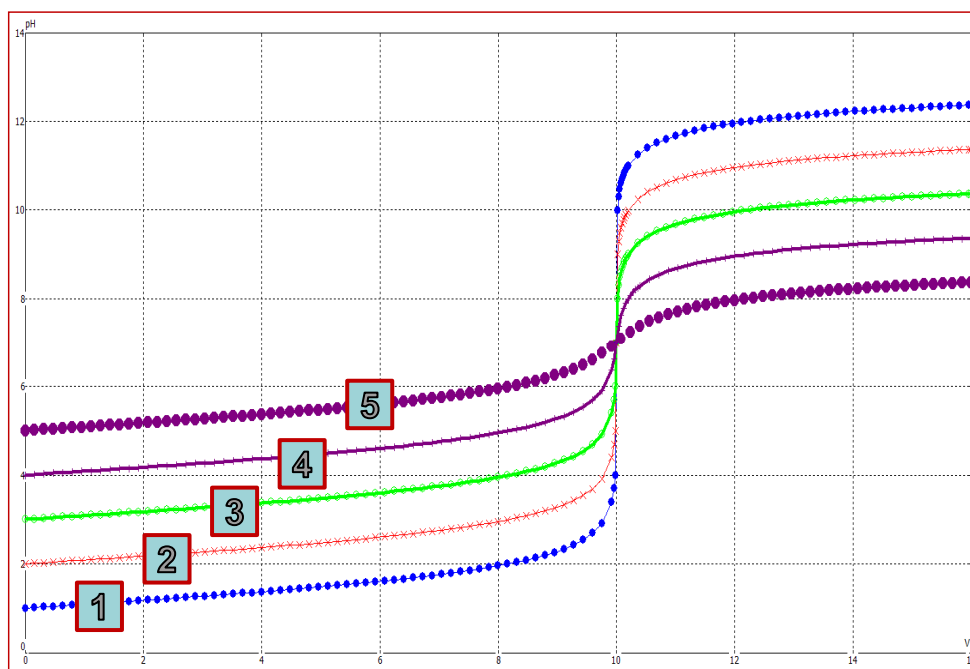
3- Simulations de courbes de dosage (logiciel libre dozzzaqueux)

a) Dosage d'un acide fort par une base forte

On superpose les courbes de dosage de **10 ml** d'une solution d'acide fort (HCl) de concentration **c** avec **c = 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} mol/L**, par une base forte (NaOH) de même concentration. L'équivalence correspond à chaque fois à 10 ml versé.



- 1
- 2
- 3
- 4
- 5



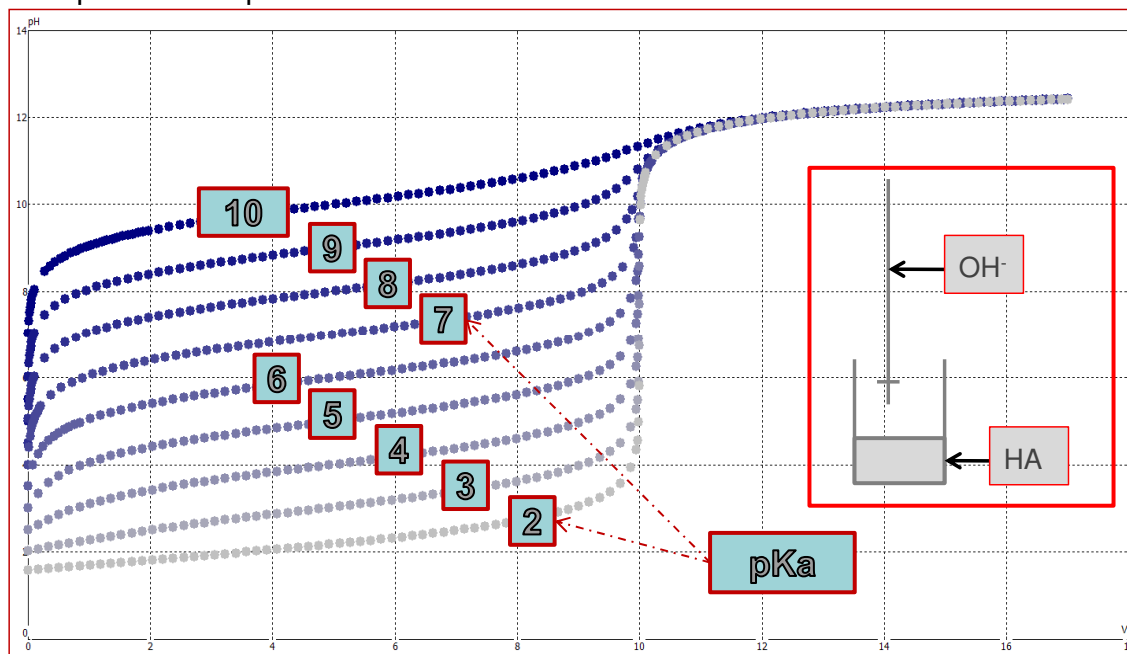
Pour quelles concentrations le saut de pH est-il exploitable?

7

b) Dosage d'un acide faible par une base forte, influence du pKa

On superpose les courbes de dosage de **10 ml** d'une solution d'acide faible HA par une base forte (NaOH) à **0,1 mol/L**, en faisant varier le **pKa de 2 à 10**.

L'équivalence correspond à chaque fois à 10 ml versé.



Pour quelles valeurs de pKa le saut de pH est-il exploitable?

Commenter l'allure initiale de la courbe

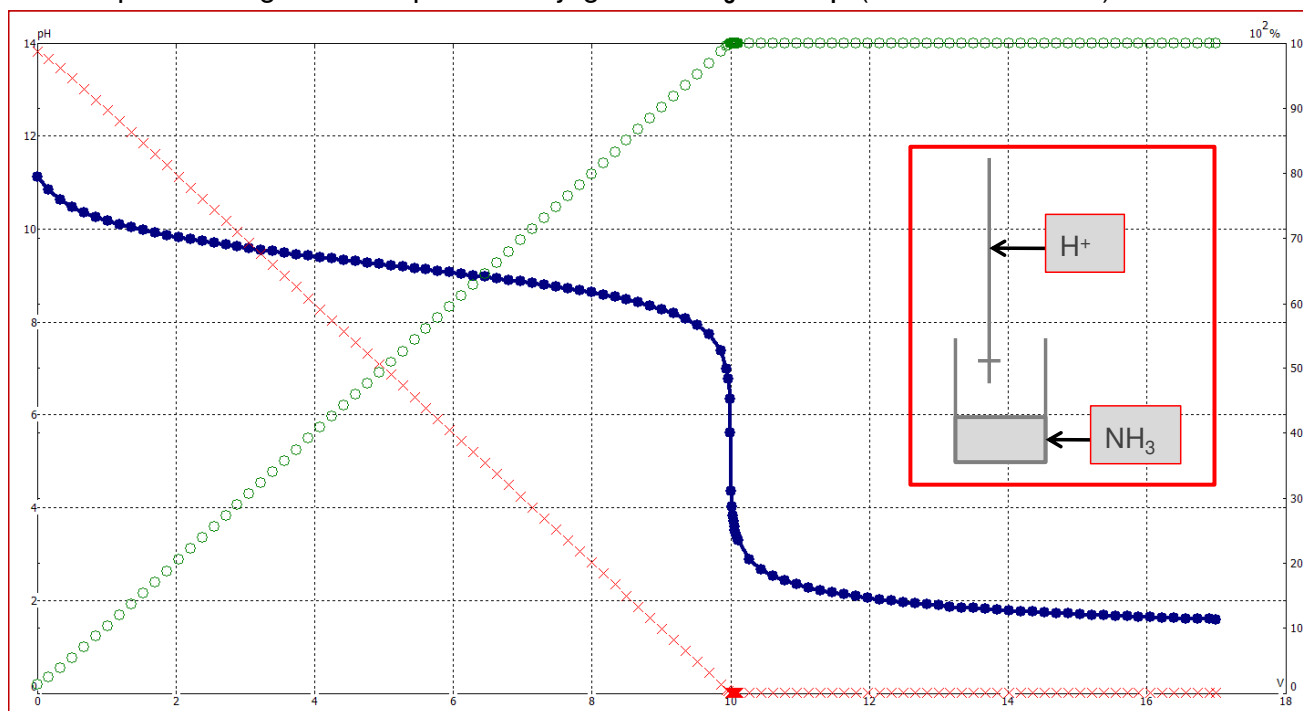
Combien vaut le pH pour 5 ml versé?

Quelle est l'allure des courbes entre 1 et 9 ml versé?

8

c) Dosage d'une base faible par un acide fort

On dose **10 ml** d'une solution d'ammoniac NH_3 ($\text{pK}_a = 9,2$) par un acide fort (HCl) à **0,1 mol/L**. On superpose les pourcentages des espèces conjuguées NH_3 et NH_4^+ (échelle de droite)

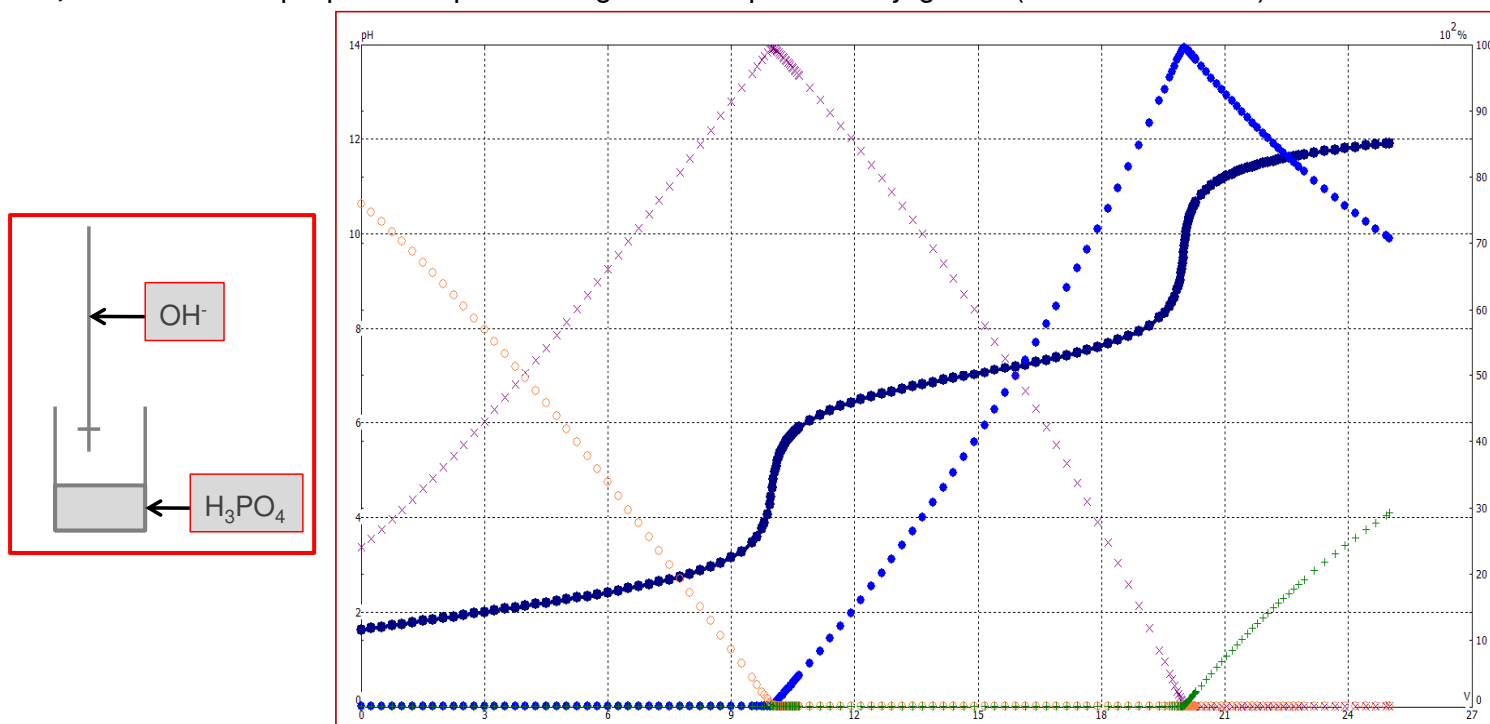


- Identifier chaque courbe
- Commenter l'allure initiale de la courbe
- Combien vaut le pH pour 5 ml versé?
- Pour quelle valeur de pK_a un tel dosage est-il exploitable?

9

d) Dosage de l'acide orthophosphorique (triacide) par une base forte

On dose **10 ml** d'une solution d' H_3PO_4 ($\text{pK}_{a1} = 2,2$; $\text{pK}_{a2}=7,2$ et $\text{pK}_{a3}=12,3$) par une base forte (NaOH) à **0,1 mol/L**. On superpose les pourcentages des espèces conjuguées (échelle de droite)

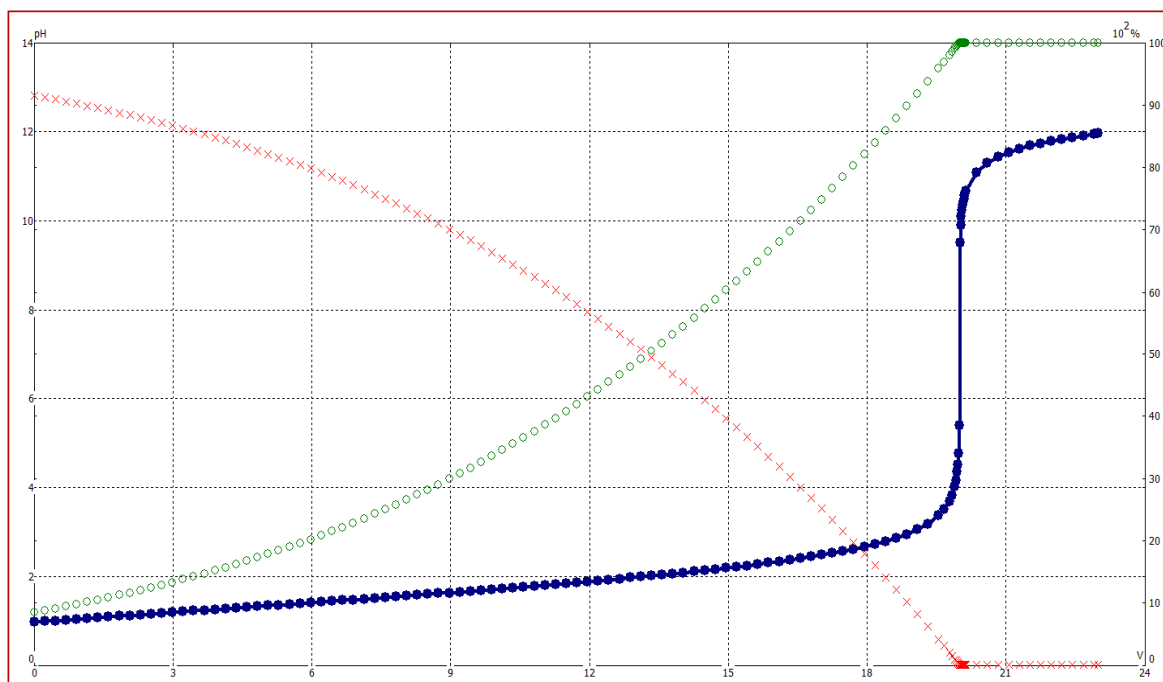
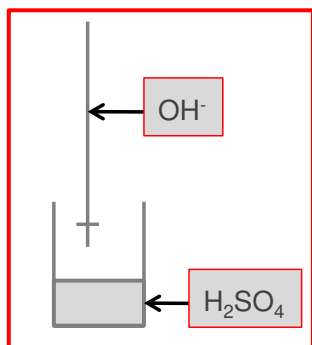


- Identifier chaque courbe
- Donner les réactions et préciser les espèces présentes aux équivalences
- Justifier le nombre de sauts observés et les volumes versés correspondants
- Comment retrouver graphiquement les pK_a sur la courbe $\text{pH}=f(V)$

10

e) Dosage de l'acide sulfurique (diacide) par une base forte

On dose **10 ml** d'une solution d' **H₂SO₄** (première acidité forte puis **pK_{a2}=2**) par une base forte (**NaOH**) à **0,1 mol/L**. On superpose les pourcentages des espèces conjuguées (échelle de droite)

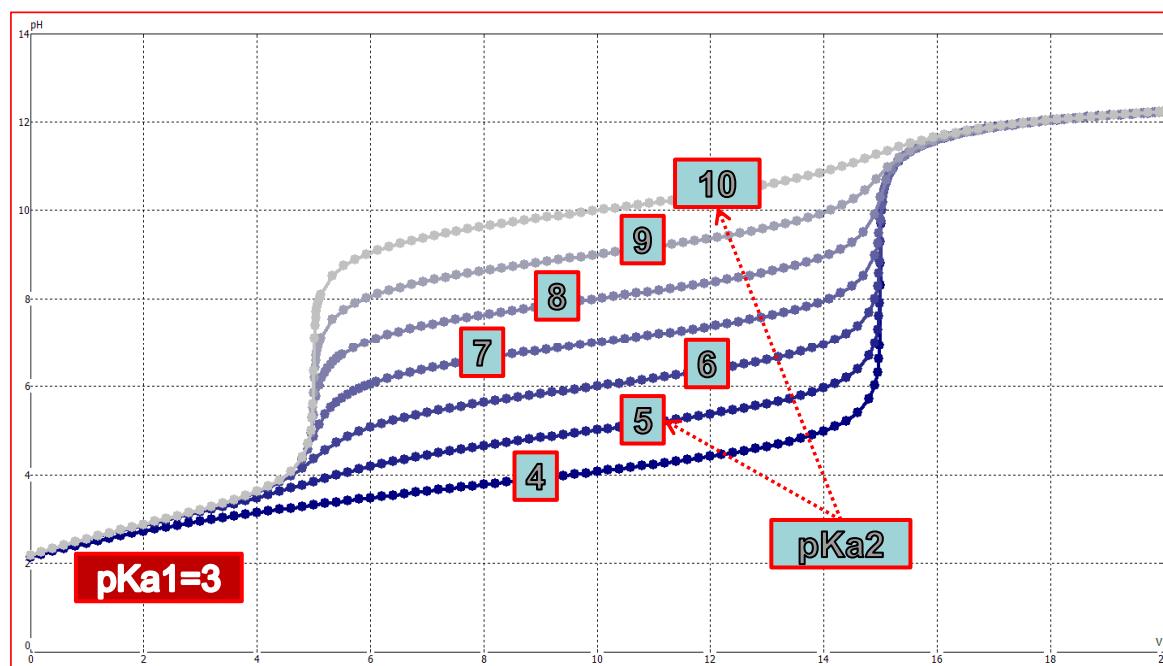
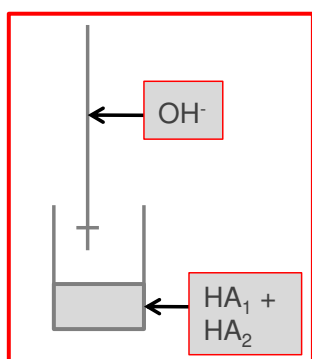


- Identifier chaque courbe
- Donner les réactions et préciser les espèces présentes à l'équivalence
- Justifier le seul saut observé et le volume correspondant
- Commenter l'allure des courbes de pourcentage.

11

f) Dosage d'un mélange d'acides par une base forte, séparation des acidités

On dose **10 ml** d'un mélange de deux acides faibles : (**HA₁** à **0,05 mol/L** + **HA₂** à **0,1 mol/L**) par une base forte (**NaOH**) à **0,1 mol/L**. On fixe **pK_{a1}=3** et on fait varier **pK_{a2}** de **4** à **10**.

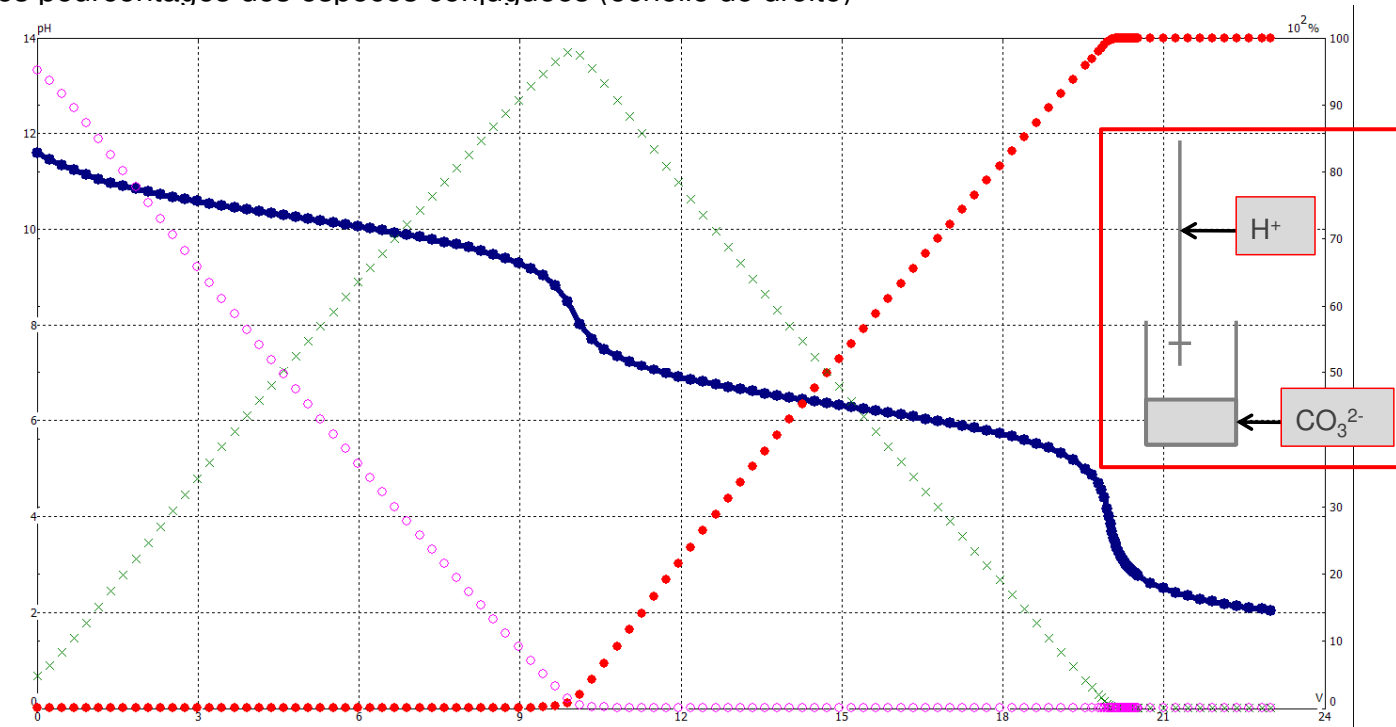


- Quel volume est nécessaire pour doser **HA₁**? Pour doser **HA₂**?
- Combien y a-t-il de sauts de pH?
- A quelle(s) condition(s) dose-t-on séparément les deux acides?

12

g) Dosage du carbonate de sodium (dibase faible) par un acide fort

On dose **10 ml** d'une solution de **Na₂CO₃** (**pK_{a1} = 6,4** ; **pK_{a2}=10,2**) par **HCl** à **0,1 mol/L**. On superpose les pourcentages des espèces conjuguées (échelle de droite)



- Identifier chaque courbe
- Donner les réactions et préciser les espèces présentes aux équivalences
- Justifier le nombre de sauts observés et les volumes versés correspondants
- Comment retrouver graphiquement les pK_a sur la courbe pH=f(V)

13

B- Volumétrie (= mesure directe de V_{eq}, sans tracé de courbe)

1-Indicateur coloré

Un indicateur coloré acidobasique est **un couple acide/base**, noté **HIn/In⁻** tel que :

- Les deux espèces ont des couleurs différentes
- Une des espèce au moins est très colorée, fort coefficient d'absorption

On peut noter **K_i** la constante d'acidité du couple.

On appelle **zone de virage** (Z.V.) l'intervalle de pH dans lequel on observe un changement de couleur. Assez schématiquement, la Z.V. est proche de [pK_i -1 ; pK_i +1] (mais ce n'est pas toujours aussi simple si l'une des espèces est beaucoup plus colorée que l'autre)

Selon le pH, on observe les couleurs suivantes :

_____ → pH

Quelques exemples

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	pK _a	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	3,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,9	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	8,5	Rouge
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	≈ 11	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	12,6	Jaune

14

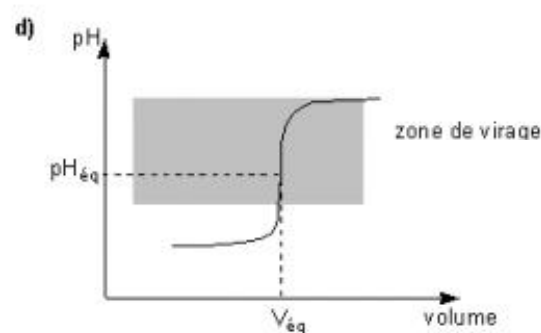
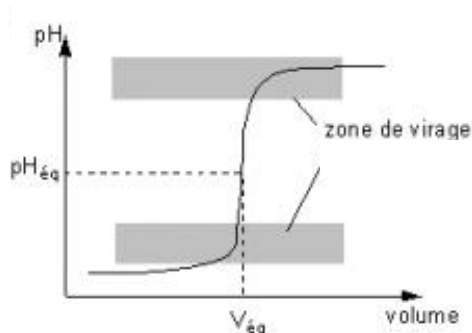
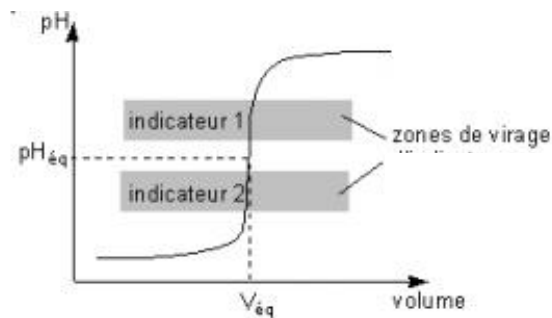
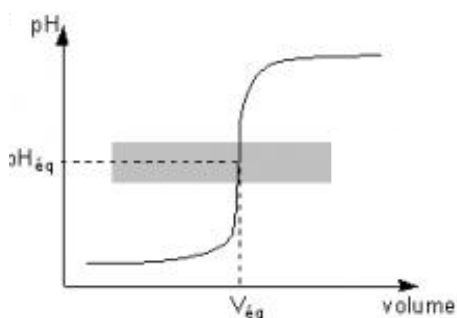
2- Conditions d'utilisation

Pour une application en dosage, le changement de couleur de l'I.C. doit permettre de détecter l'équivalence. C'est un indicateur de fin de réaction. Conditions indispensables :

- Il faut avoir un saut de pH à l'équivalence, d'une hauteur supérieure à 2-3 unités pH
- Il faut ensuite choisir l'indicateur pour que la Z.V. soit incluse dans le saut.

Ci-contre, on a superposé des Z.V., en gris, à des courbes de dosage.

- Indiquer les intervalles de volumes où on a changement de couleur
- Quel est l'intervalle idéal de volume?
- Quels sont les bons indicateurs?
- L'indicateur perturbe-t-il le dosage?



- Est-il suffisant que la Z.V. contiennent pH_{eq} ?
- Est-il nécessaire que la Z.V. contiennent pH_{eq} ?

15

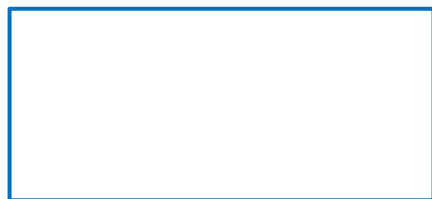
C- Conductimétrie

1-Loi de Kohlrausch

La conductivité est la capacité d'un milieu à laisser circuler le courant électrique. Elle est notée : *unité internationale* :

Dans une solution, tous les ions participent à la conduction électrique. La conductivité augmente logiquement avec la concentration des ions et dépend aussi de la nature de ces ions et de leur mobilité.

Pour des solutions sont **diluées**, la conductivité est donnée par la loi de Kohlrausch :



Avec : conductivité molaire ionique de



Remarque : la loi de Kohlrausch est en réalité valide pour des concentrations inférieures à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au-delà, on observe des écarts entre cette loi et les mesures. En pratique en exercice, c'est néanmoins cette loi qui sera utilisée sans scrupule, on négligera les écarts

16