

C 28

Dosages acide-base

28.1 Qu'est ce qu'un dosage ?

28.1.1 Généralités



— Dosage —

Réaliser un titrage (ou dosage) consiste à déterminer quantitativement la concentration d'une solution inconnue à l'aide d'une solution de concentration connue : le titrant.

Une valeur particulière du volume du titrant versé est très importante, c'est celle qui correspond au volume équivalent : V_{equiv} (**équivalence**) obtenu lorsque le titrant et le titré sont en proportions stœchiométriques, donc pour des monoacides et monobases, lorsqu'il y a égalité des quantités de matière de titrant ajouté et de la solution initiale à titrer (ou doser).

Pour réaliser un dosage, il faut que sa réaction soit rapide, totale et que l'on puisse repérer le point d'équivalence.

Pour visualiser l'équivalence, on peut utiliser un indicateur coloré.

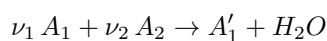
La solution titrée contient alors l'indicateur coloré qui change de couleur lors du saut de pH. Pour cela, le pH de l'équivalence doit appartenir à la zone de virage de l'indicateur.

La zone de virage de quelques indicateurs colorés est indiquée sur le tableau de l'annexe A3.

On peut également relever la valeur du pH en fonction du volume de titrant versé au cours du dosage puis exploiter le graphe.

À l'aide du pH à l'équivalence, repéré grâce à la méthode des tangentes ou bien à l'aide du tracé de la dérivée du pH en fonction de volume de titrant versé, on en déduit la concentration de solution titrée.

Ainsi, notons A_1 le titré et A_2 le titrant. A'_1 est alors l'acide (ou la base) conjugué(e) de A_1 . On a la réaction de dosage suivante :



 — Propriété —

À l'équivalence, les réactifs étant en proportions stœchiométriques et si on dose A_1 par A_2 , alors à l'équivalence (et seulement à l'équivalence !), on a :

$$\frac{n_{1\text{initial}}}{\nu_1} = \frac{n_{2\text{versé}}}{\nu_2}$$

ν_1 et ν_2 sont égaux à 1 lorsqu'on traite le cas de monoacides et de monobases.

De plus, la courbe de dosage permet d'accéder à la valeur du pK_a lorsqu'on dose un acide ou une base faible.

 — Propriété —

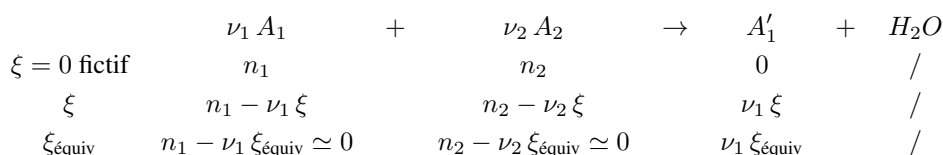
En effet, le pH à la demi-équivalence (lorsque le volume de titrant versé correspond à la moitié du volume équivalent), est égal au pK_a du couple acide faible / base faible.

28.1.2 Démonstrations

Notons, pour simplifier, $n_{1\text{initial}} = n_1$ et $n_{2\text{versé}} = n_2$.

28.1.2.1 Équivalence

On peut réaliser un tableau d'avancement :



Au point d'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Cela signifie qu'il n'en reste plus et donc que :

$$\begin{aligned} n_1 - \nu_1 \xi_{\text{équiv}} &\simeq 0 \\ n_2 - \nu_2 \xi_{\text{équiv}} &\simeq 0 \end{aligned}$$

En isolant $\xi_{\text{équiv}}$, on montre que bien que :

$$\frac{n_1}{\nu_1} = \frac{n_2}{\nu_2}$$

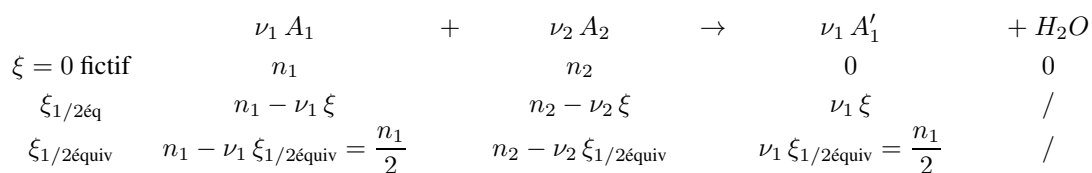
28.1.2.2 Demi-équivalence

Le volume à la demi-équivalence correspond à la moitié du volume équivalent, ce qui signifie que, la quantité de A_2 versé est alors égal à la moitié de A_1 nécessaire pour atteindre l'équivalence, donc, étant donné que la réaction est totale, que la moitié de A_1 a alors réagi.

A_1 représentant AH ou A^- , la moitié ayant disparu, cela signifie que A^- ou AH a été produit en même quantité (par conservation de la matière) :

Notons A'_1 l'acide ou la base conjugué(e) de A_1 . On a, en considérant :

$$\xi_{1/2\text{équiv}} = \frac{1}{2} \frac{n_1}{\nu_1}$$



En utilisant alors la définition du K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

on a :

$$pK_a = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

ou encore :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Comme les concentrations $[A^-]$ et $[AH]$ sont égales, on obtient :

$$pH = pK_a$$



— Remarque —

Que A_1 corresponde à AH ou A^- (et donc A'_1 à A^- ou AH) ne change rien, à l'équivalence, AH et A^- sont en quantités égales dans la solution.

28.2

Dosage d'un acide fort par une base forte

28.2.1

Principe

En solution aqueuse, ces deux solutions contiennent respectivement les ions H_3O^+ (plus des anions indifférents X^- , par exemple Cl^- pour une solution d'acide chlorhydrique) pour l'acide fort et des ions OH^- (plus des cations indifférents M^+ , par exemple Na^+ pour une solution d'hydroxyde de sodium) pour la base forte.

La réaction de dosage notée (1) est la suivante :



Sa constante de réaction est alors :

$$K_1 = \frac{a_{(H_2O)}^2}{a_{(H_3O^+)} a_{(OH^-)}} = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e}$$

À 25 °C, K_1 vaut donc 10^{14} .

C'est une réaction totale !



— Remarque —

Le pH à l'équivalence est alors égal à 7.

28.2.2 Courbe de dosage

Exemple : dosage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de volume $V_A = 7,00 \text{ mL}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trace $pH = f(V_B)$ et $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$.

À l'équivalence :

$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} \quad ; \quad pH = 7$$

Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium

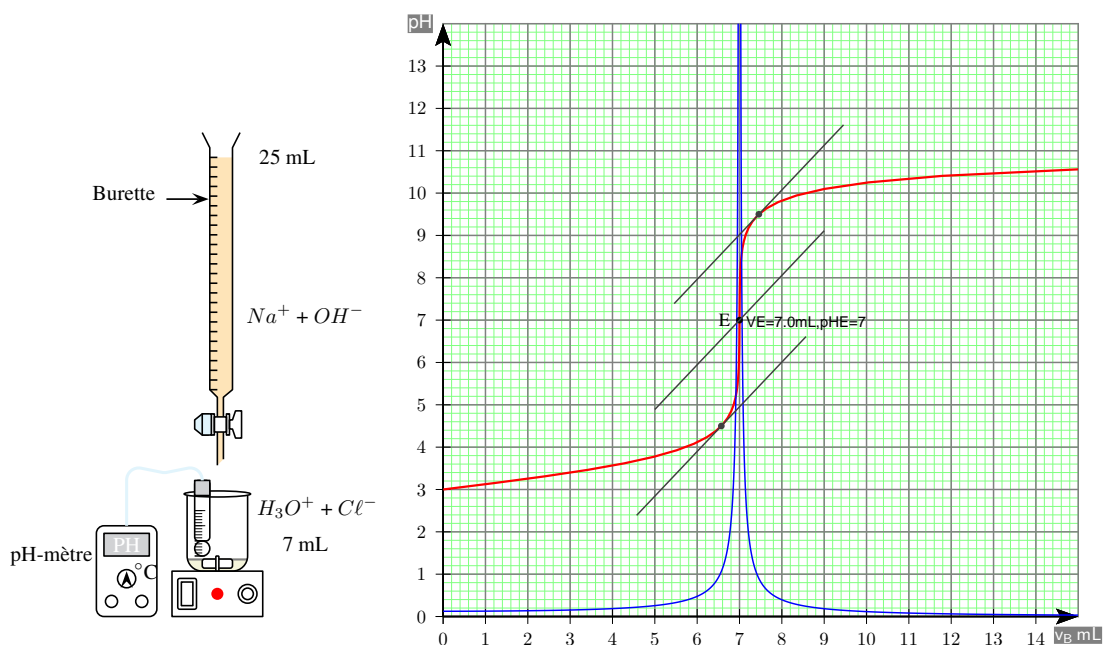


FIGURE 28.1 – Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium

28.3 Dosage d'une base forte par un acide fort

28.3.1 Principe

En solution aqueuse, ces deux solutions contiennent respectivement les ions OH^- (plus des cations indifférents M^+ , par exemple K^+ pour une solution d'hydroxyde de potassium) pour la base forte et des ions H_3O^+ (plus des anions indifférents X^- , par exemple NO_3^- pour une solution d'acide nitrique) pour l'acide fort.

La réaction de dosage notée (2) est la suivante :



Sa constante de réaction est alors :

$$K_2 = \frac{a_{(H_2O)}^2}{a_{(H_3O^+)} a_{(OH^-)}} = \frac{1}{[H_3O^+] [OH^-]} = \frac{1}{K_e}$$

À 25°C , K_2 vaut donc 10^{14} .

C'est une réaction totale !



— Remarque —

Le pH à l'équivalence est alors égal à 7.

28.3.2 Courbe de dosage

Exemple : dosage d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de volume $V_B = 16 \text{ mL}$ par une solution d'acide nitrique de concentration molaire $C_A = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trace $pH = f(V_A)$ et $\frac{dpH}{dV_A} = g(V_A)$.

$$V_A = V_B \frac{\frac{K_e}{x} - x - C_B}{x - \frac{K_e}{x} - C_A}$$

Dosage d'une solution d'hydroxyde de potassium par une solution d'acide nitrique

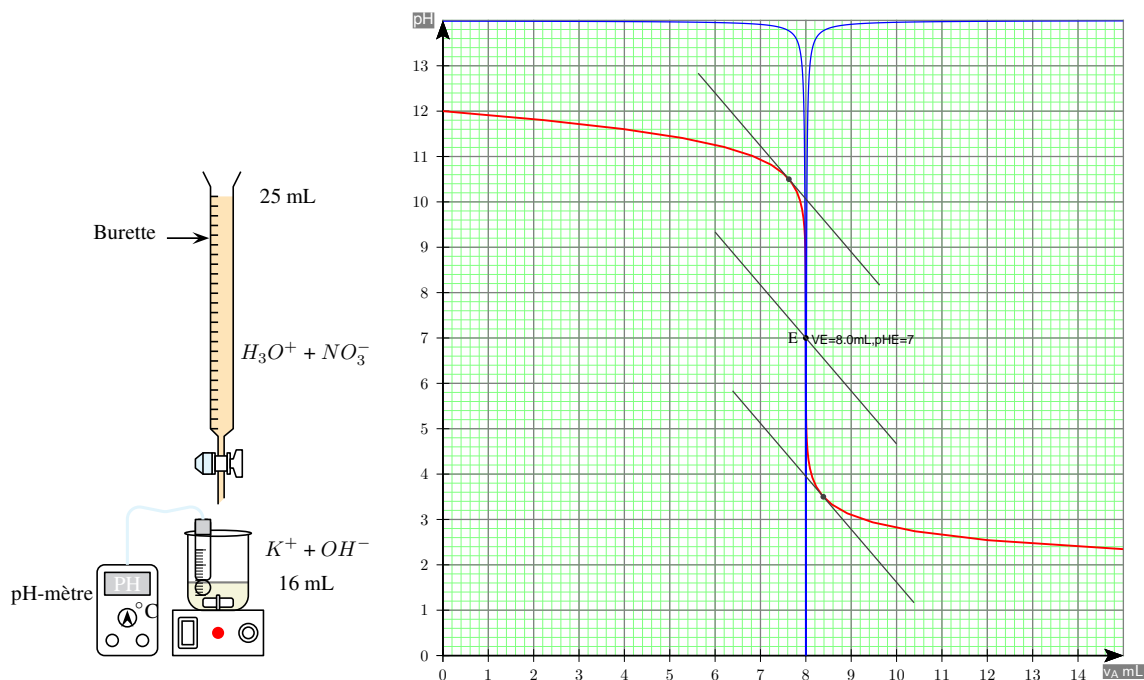


FIGURE 28.2 – Dosage d'une solution d'hydroxyde de potassium par une solution d'acide nitrique

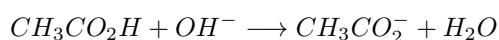
28.4 Dosage d'un acide faible par une base forte

28.4.1 Principe

En solution aqueuse, ces deux solutions contiennent respectivement l'espèce AH (par exemple CH_3CO_2H pour une solution d'acide éthanóique) pour l'acide faible et des ions OH^- (plus des cations indifférents M^+ , par exemple Na^+ pour une solution d'hydroxyde de sodium) pour la base forte. La réaction de dosage notée (3) est la suivante :



Par exemple :



Sa constante de réaction est alors :

$$K_3 = \frac{a_{(A^-)} a_{(H_2O)}}{a_{(AH)} a_{(OH^-)}} = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]} = \frac{K_a}{K_e}$$

À 25 °C, K_3 vaut donc $\frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 10^{9,25}$ pour l'acide éthanóique.

C'est une réaction totale !

28.4.2 Courbe de dosage

Exemple : dosage d'une solution d'acide éthanóique ou acétique de concentration molaire $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, de volume $V_A = 12,0 \text{ mL}$, de $pK_a = 4,75$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

$$V_B = V_A \frac{\frac{C_A}{x} + \frac{K_e}{x} - 1}{\frac{K_A}{C_B + x} - \frac{K_e}{x}}$$

Dosage d'une solution d'acide éthanóique par une solution d'hydroxyde de sodium

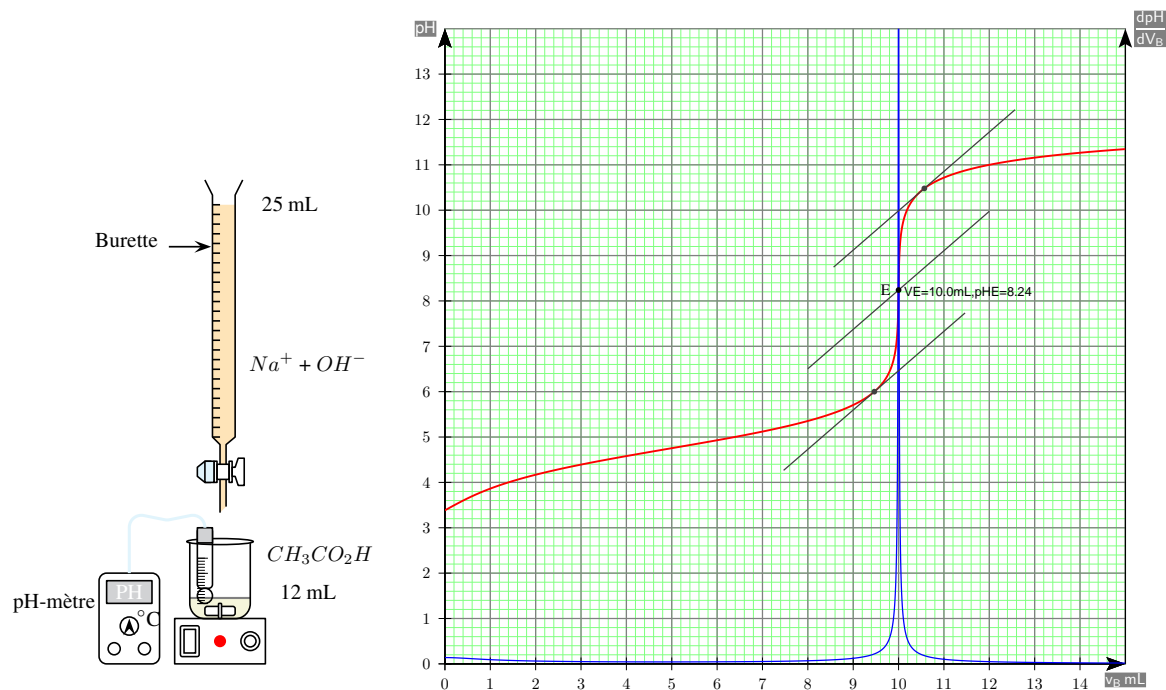


FIGURE 28.3 – Dosage d'une solution d'acide éthanöique par une solution d'hydroxyde de sodium

À l'équivalence, on a :

$$V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} ; \quad pH \neq 7$$

À la demi-équivalence, la quantité d'acide faible est égale à la quantité de base faible dans le bécher. Les concentrations $[AH]$ et $[A^-]$ sont donc égales.

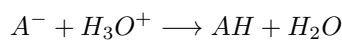
Ainsi, $[H_3O^+] = K_a$ et $pH = pK_a$ à la demi-équivalence.

28.5 Dosage d'une base faible par un acide fort

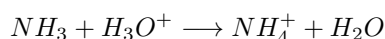
28.5.1 Principe

En solution aqueuse, ces deux solutions contiennent respectivement l'espèce A^- (par exemple NH_3 pour une solution d'ammoniaque) pour la base faible et des ions H_3O^+ (plus des anions indifférents X^- , par exemple NO_3^- pour une solution d'acide nitrique) pour l'acide fort.

La réaction de dosage notée (4) est la suivante :



Par exemple :



Sa constante de réaction est alors :

$$K_4^0 = \frac{a_{(AH)} a_{(H_2O)}}{a_{(A^-)} a_{(H_3O^+)}} = \frac{[AH]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a}$$

À 25 °C, K_4 vaut donc $\frac{1}{10^{-9,25}} = 10^{9,25}$ pour l'ammoniaque.

C'est une réaction totale !

28.5.2 Courbe de dosage

Exemple : dosage d'une solution d'ammoniaque de concentration molaire $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$, de $pK_a = 9,25$ par une solution d'acide nitrique de concentration $C_A = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$V_A = V_B \frac{\frac{C_A}{1 + \frac{K_e}{x}} - \frac{K_e}{x} + x}{C_A + \frac{K_e}{x} - x}$$

Dosage d'une solution d'ammoniaque par une solution d'acide nitrique

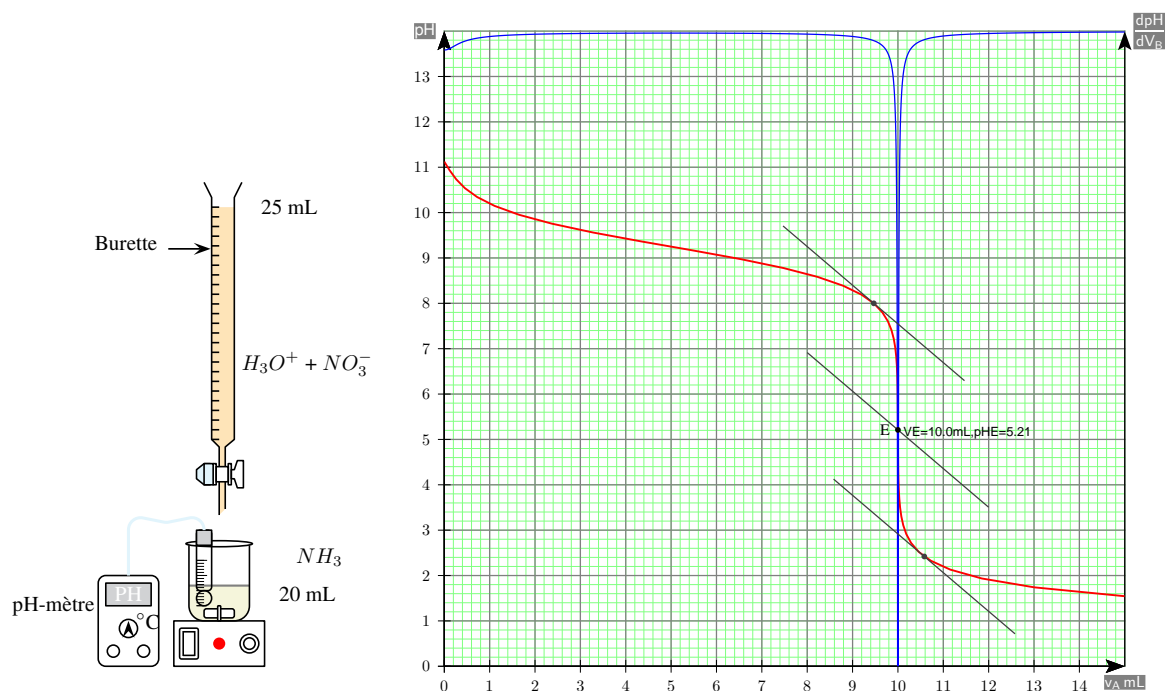


FIGURE 28.4 – Dosage d'une solution d'ammoniaque par une solution d'acide nitrique

À l'équivalence, on a :

$$V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} ; \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \right) \neq 7$$

À la demi-équivalence, la quantité d'acide faible est égale à la quantité de base faible. Les concentrations $[AH]$ et $[A^-]$ sont donc égales.

Ainsi, $[H_3O^+] = K_a$ et $pH = pK_a$ à la demi-équivalence.