

Chapitre CH : Dosages acido basiques

I/ Généralités sur les dosages

Le but de tout dosage est de déterminer la concentration d'une espèce chimique présente dans une solution. Pour ce faire on fait réagir l'espèce dont on ne connaît pas la concentration avec une solution bien connue (pour sa concentration) nommée espèce titrante et placée dans la burette graduée.

Pour suivre l'évolution de la réaction, il est possible de procéder de diverses manières. Dans tous les cas, le but est **d'observer** l'équivalence, qui correspond au changement de réactif limitant pour la réaction de dosage.

Type de titrage	Observable
colorimétrique	couleur de la solution
conductimétrique	conductivité de la solution
spectrophotométrique	absorbance de la solution
pH-métrie	pH de la solution

II/ Les titrages acido-basiques

1) Dispositif d'un dosage acido-basique suivi par pH-métrie

Description :

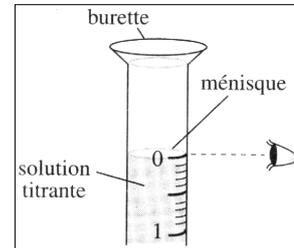
La solution à doser est placée dans un bécher situé sous la burette.

Dans la burette, on place la solution titrante

Pour le prélèvement de la solution de concentration inconnue avec la pipette jaugée et la mise à zéro de la burette pour la solution titrante, une extrême précision est demandée.

Lors de la mise à zéro de la burette, le bas du ménisque doit paraître tangent au trait de graduation 0, pour un œil placé à hauteur de cette graduation.

(cf schéma ci-contre)



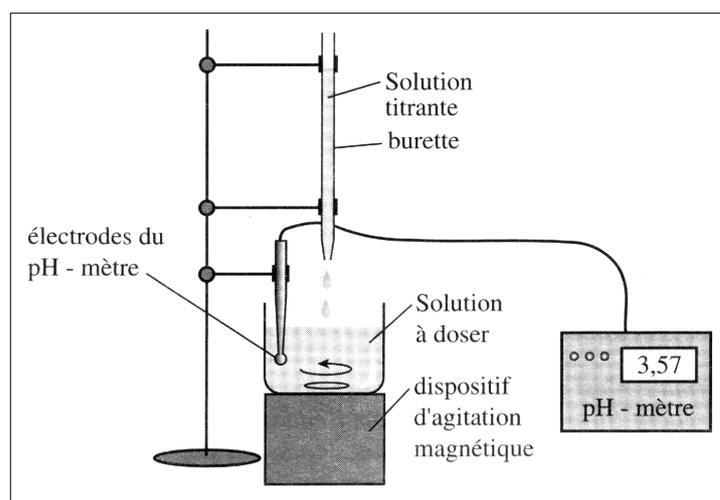
Afin d'homogénéiser en permanence le mélange, on utilise un dispositif d'agitation magnétique sous le bécher.

Enfin, on fait plonger l'électrode du pH-mètre dans la solution. Celle-ci doit être totalement immergée.

Il peut parfois être nécessaire de rajouter de l'eau distillée afin que l'électrode plonge entièrement dans la solution...

Ceci ne va pas fausser notre dosage car la quantité de matière de l'espèce à doser ne va pas être modifiée...

Seule la concentration change...



2) Tableau d'avancement et relation à l'équivalence

Exemple du dosage de l'acide éthanóique par les ions hydroxydes de la soude

		CH_3COOH	+	HO^-	\rightarrow	CH_3COO^-	+	H_2O
Etat	Avancement	$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ en mol		n_{HO^-} en mol		$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ en mol		$n_{\text{H}_2\text{O}}$ en mol
E. I.	$x = 0$ mol	n_0		n_{HO^-} versé		0		0
E.F.	$x = x_{\text{eq}}$	$n_0 - x_{\text{eq}}$		n_{HO^-} versé - x_{eq}		x_{eq}		x_{eq}

A l'équivalence, les deux réactifs sont limitant en même temps donc :

$$n_0 - x_{\text{eq}} = 0 \text{ mol et } n_{\text{HO}^- \text{ versé}} - x_{\text{eq}} = 0 \text{ mol}$$

$$\text{d'où } n_0 = n_{\text{HO}^- \text{ versé}}$$

Il est alors possible de retrouver $n_{\text{HO}^- \text{ versé}}$, connaissant le volume versé à l'équivalence.

Comme $n_0 = n_{\text{HO}^- \text{ versé}}$, il suffit de connaître le volume de solution de concentration inconnue de départ pour retrouver la concentration.

III/ Analyse d'une courbe de dosage

1) Généralités

21.2.4 Analyse d'une courbe de dosage

La courbe de dosage d'un acide par une base forte, qui est la courbe donnant l'allure du pH en fonction du volume de base versé, a toujours l'allure donnée à la figure 21.1.

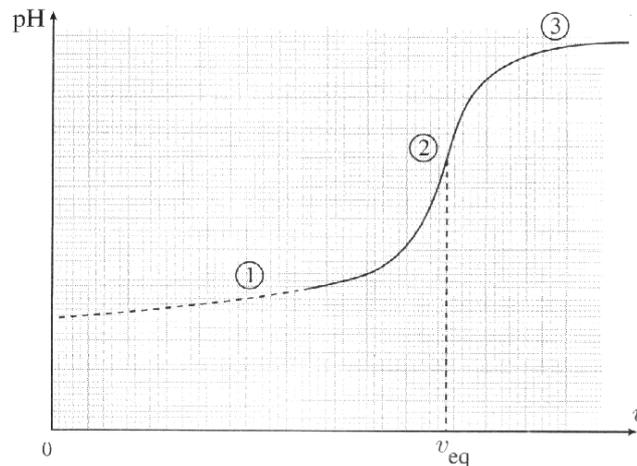


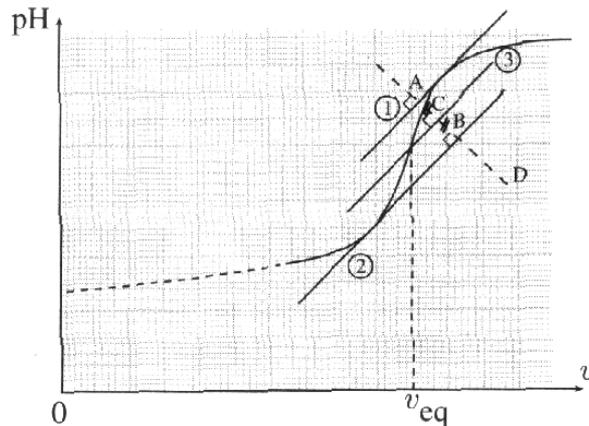
FIG. 21.1 – Allure d'une courbe de dosage.

- La partie 1 correspond au début du dosage : la base introduite est encore en défaut, et le milieu est acide ;
- La partie 2 correspond aux conditions proches de l'équivalence. La base introduite et l'acide sont alors pratiquement en quantités stœchiométriques, et le pH du milieu est alors extrêmement sensible à la quantité de base versée, ce qui explique que sa pente soit alors beaucoup plus forte ;
- La partie 3 correspond à la fin du dosage, lorsqu'on a ajouté de la base en excès : le milieu est alors basique, et son pH tend vers celui de la solution titrante.

2) Comment déterminer l'équivalence ? (deux méthodes)

Méthode des tangentes parallèles

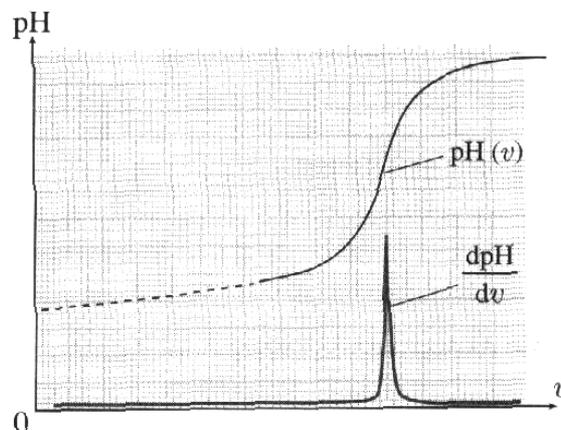
Principe de la construction :



1. On trace deux tangentes 1 et 2 à la courbe de dosage. Ces deux tangentes doivent être parallèles, et pour une bonne précision doivent se situer sur les parties les plus «courbes» du graphe.
2. On trace la droite 3 équidistante de 1 et 2. Pour ce faire on peut par exemple tracer une droite D perpendiculaire aux droites 1 et 2, qui coupe 1 et 2 respectivement en A et B, puis tracer la perpendiculaire à D qui passe par C, milieu du segment [AB].
3. Le point d'intersection de la droite 3 et de la courbe de dosage indique le volume équivalent.

Méthode de la dérivée

Nous avons vu dans le texte que la variation de pH est importante autour de l'équivalence. Plus précisément la dérivée de la courbe du pH en fonction du volume v est maximale à l'équivalence. On peut donc tracer la courbe de la dérivée (à l'aide par exemple d'un logiciel tableur si les résultats du dosage sont stockés sur un ordinateur) pour déterminer avec précision le volume équivalent.

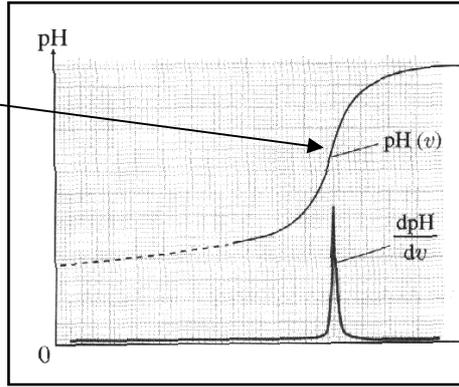


3) Dosage d'un acide totalement dissocié par une base totalement dissociée

La réaction de dosage d'un acide fort (acide totalement dissocié) par une base forte (base totalement dissociée) est **totale et exothermique**.

1 point d'inflexion

La deuxième particularité est que la courbe de dosage présente un seul point d'inflexion (cf. schéma).



Enfin, le pH à l'équivalence étant de 7, la zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir le pH = 7. Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur de ce type (cf. livre p. 114 doc.8)

4) Dosage d'un acide partiellement dissocié par une base totalement dissociée

Exemple du dosage de l'acide benzoïque par la soude :

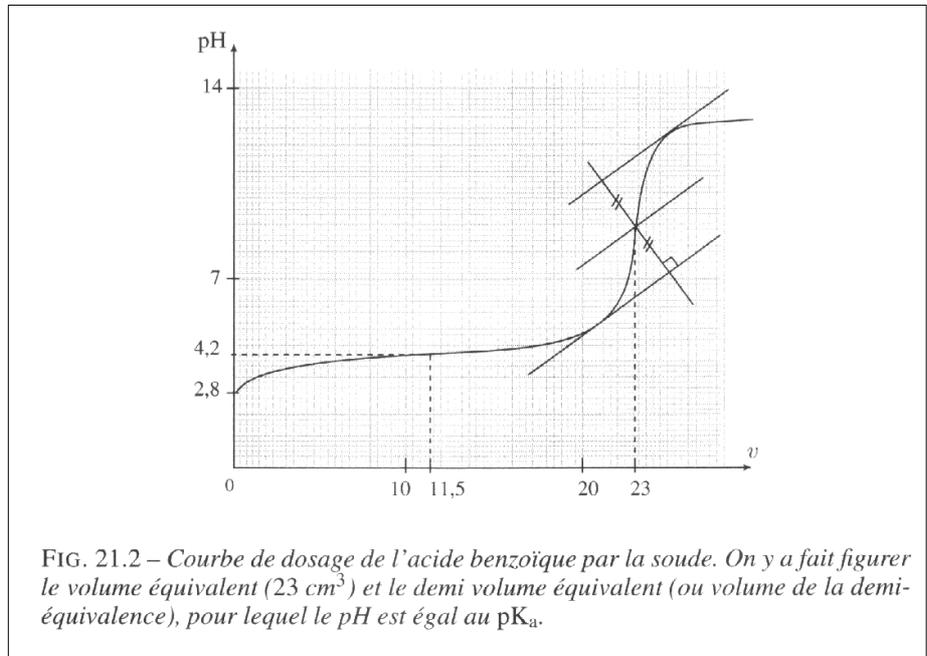


FIG. 21.2 – Courbe de dosage de l'acide benzoïque par la soude. On y a fait figurer le volume équivalent (23 cm³) et le demi volume équivalent (ou volume de la demi-équivalence), pour lequel le pH est égal au pK_a.

Trois points sont à noter pour ce type de dosages :

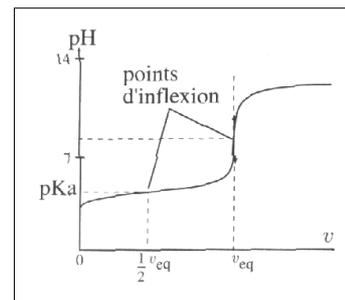
- le pH à l'équivalence est supérieur à 7. En effet, à l'équivalence, la solution est basique (de la même manière le pH à l'équivalence lors du dosage d'une base partiellement dissociée par un acide totalement dissocié est inférieur à 7).

- la courbe de dosage comporte un point d'inflexion supplémentaire, en dehors du point équivalence (cf schéma ci-contre). Il s'agit du point de demi-équivalence (ou $V_{\text{versé}} = V_{\text{équivalence}} / 2$).

A ce point précis du dosage, on a dosé la moitié de l'espèce AH

donc en solution : $[AH]_{1/2 \text{ équiv}} = [A^-]_{1/2 \text{ équiv}}$

Or, $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ donc, dans ce cas : $pH_{1/2 \text{ équiv}} = pK_A$



- Il n'y a pas d'indicateur coloré universel recommandé pour ce type de dosage car le pH à l'équivalence dépend du pK_a du couple acide-base de l'espèce dosée. On le choisira en fonction du type d'espèce dosée et du pH attendu à l'équivalence (cf. liste des indicateurs colorés avec leurs zones de virage p. 114 doc.8).