Les dosages par titrages acido-basiques

Synthèse

A : La réaction support du dosage ..... P 1

B : Le dosage pH-métrique

1. Principe du dosage pH-métrique ..... P 2
2. Allure des courbes de dosage ..... P 2
3. Demi-équivalence ..... P 3
4. Dosage d'un polyacide ou d'une polybase ..... P 3

C : Le dosage colorimétrique

1. Principe du dosage colorimétrique ..... P 5
2. Présentation des indicateurs colorés ..... P 5
3. Choix d'un indicateur coloré ..... P 6

A : La réaction support du dosage

Un dosage par titrage acido-basique est une méthode de dosage consistant à mettre en œuvre une transformation acido-basique, appelée réaction de titrage, afin de déterminer la quantité de matière (ou la concentration) inconnue en acide ou en base contenu(e) dans une solution aqueuse.

Remarque :

Si l'espèce chimique à titrer contenue dans la solution est un acide, on utilise une solution titrante, de concentration connue, contenant une espèce basique. Et inversement…

Pour qu'une réaction acido-basique puisse servir de support à un titrage acido-basique, elle doit être totale (*l'équivalence doit être atteinte*), **rapide, unique** (*l'espèce chimique titrante doit réagir uniquement avec l'espèce chimique à titrer*).

Exemple:

Peut-on utiliser doser de l'acide éthanoïque par de l'ammoniac ?

Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac : $CH_3CO_2H + NH_3 = CH_3CO_2^- + NH_4^+$

Couple $\mathbf{CH_3CO_2H}/CH_3CO_2^-$ de $pK_{a1} = 4,75$ $\rightarrow \mathbf{K_{a1} = 10^{-4,75}}$

Couple $NH_4^+/\mathbf{NH_3}$ de $pK_{a2} = 9,25$ $\rightarrow \mathbf{K_{a2} = 10^{-9,25}}$

Constante d'équilibre de la réaction

$$K = \frac{\left[CH_3CO_2^-\right]\times\left[NH_4^+\right]}{\left[CH_3CO_2H\right]\times\left[NH_3\right]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,25}} = 10^{-4,75+9,25} = 10^{4,5} = 3,2.10^4 >> 1000$$

La réaction est donc considérée comme totale et peut s'écrire avec une simple flèche

$CH_3CO_2H + NH_3 \rightarrow CH_3CO_2^- + NH_4^+$

Cette réaction peut donc servir de réaction de dosage

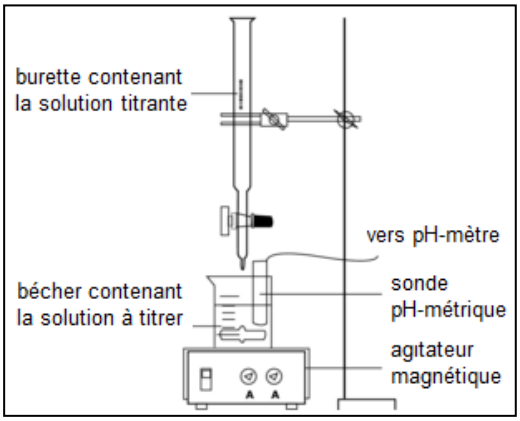
Les réactions utilisées, lors des dosages par titrages acido-basiques, sont des réactions :

- **entre un acide fort et une base forte**
- **entre un acide fort (généralement de l'acide chlorhydrique) et une base faible**
- **entre une base forte (généralement de la soude) et un acide faible.**

Remarque : *Il est à noter que pour avoir des courbes plus facilement exploitables, on dose très rarement un acide faible par une base faible.*

B : Le dosage pH-métrique

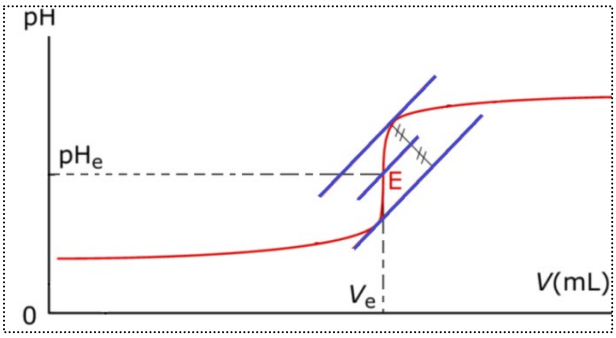
► ►(1). Principe du dosage pH-métrique

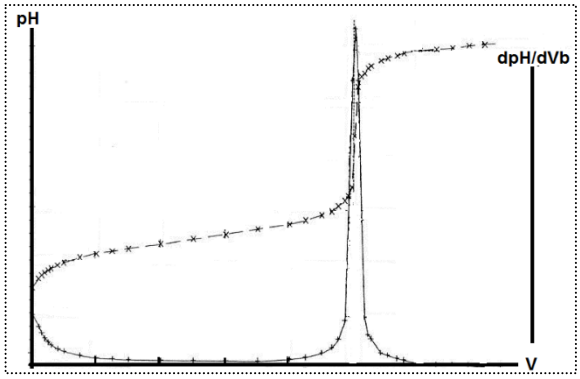


↳ ***Lors d'un dosage pH-métrique***, on trace la courbe $pH = f(V_{titrante})$ représentant les variations du pH de la solution dans le bécher, en fonction du volume de la solution titrante versée.

Le volume à l'équivalence se repère :

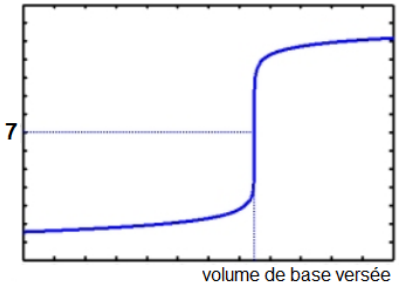
- grâce à la **méthode des tangentes**,
- ou grâce à la position du maximum de la courbe $\frac{dpH}{dV} = f(V_{titrante})$



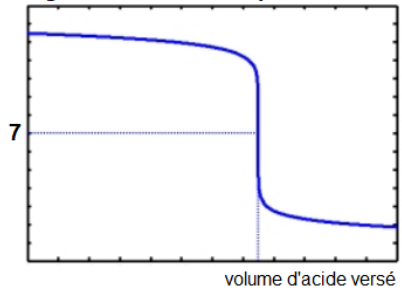


► ►(2). Allure des courbes de dosages

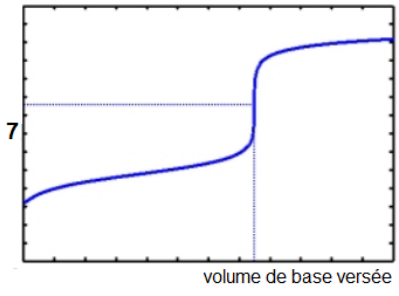
Tirage d'un acide fort par une base forte



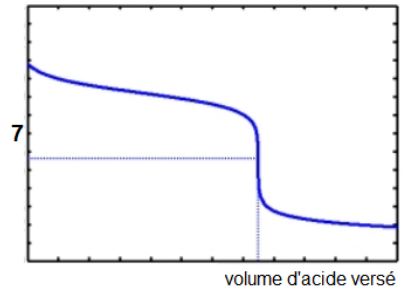
Titrage d'une base forte par un acide fort



Titrage d'un acide faible par une base forte



Titrage d'une base faible par un acide fort



► ►(3). Demi-équivalence

▸ ▸ On appelle demi-équivalence, l'état qui correspond à l'introduction d'une quantité de réactif titrant moitié de celle qui est nécessaire pour l'équivalence

▪ Prenons l'exemple du dosage d'un acide faible AH par la soude : $AH + HO^- = A^- + H_2O$

- **Au début du dosage**, le milieu réactionnel contient essentiellement de l'acide AH *(l'espèce A- est ultra minoritaire)*

- **A l'équivalence**, on a versé la quantité d'ions HO- nécessaire pour réagir avec tous l'acide AH initial : il ne reste plus d'acide AH ; il s'est transformé entièrement en A-

- **A la demi équivalence**, on a versé une quantité d'ions HO- qui a réagi avec la moitié de l'acide AH initial : il reste encore une moitié d'acide AH et il s'est formé une moitié d'ions A-

↳ On a donc un milieu qui contient autant d'acide AH que de base A-

D'après la relation de Henderson : $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$

A la demi-équivalence, on a $[A^-] = [AH] \rightarrow pH = pK_a + \log 1 = pK_A$

▸ ▸ A la demi équivalence d'un dosage d'un acide faible par une base forte *(ou d'un dosage d'une base faible par un acide fort)* : on a **$pH = pK_a$**

Où pKa est le pka du couple comportant l'acide faible ou la base faible

► ►(4). Dosage d'un polyacide ou d'une polybase

▪ Un polyacide a la propriété de pouvoir libérer plusieurs protons par molécule.

La libération des protons se fait toujours de manière successive ; chaque formation de proton correspond à une réaction acido-basique qui possède une constante d'acidité définie.

A chacune des acidités successives d'un polyacide correspond des valeurs décroissantes des constantes d'acidité.

Exemple:

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide avec 3 fonctions acides faibles :

La première correspond au couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$: **$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$**

$K_{a1} = 7{,}6.10^{-3}$ $\longrightarrow pK_{a1} = 2{,}1$

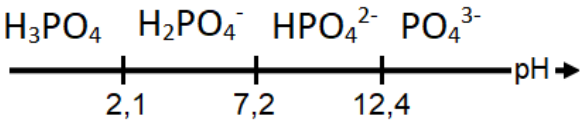
La seconde au couple $H_2PO_4^-/ HPO_4^{2-}$: **$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$**

$K_{a2} = 6{,}3.10^{-8}$ $\longrightarrow pK_{a2} = 7{,}2$

La troisième au couple HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : **$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$**

$K_{a3} = 4{,}3.10^{-13}$ $\longrightarrow pK_{a3} = 12{,}4$

Diagramme de prédominance



Courbe de dosage

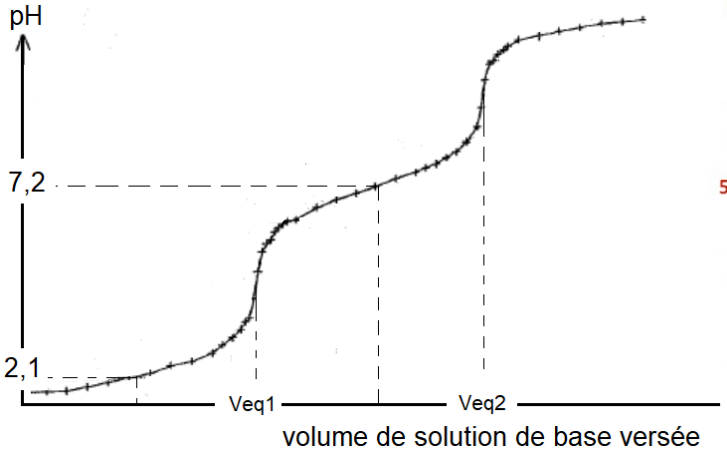
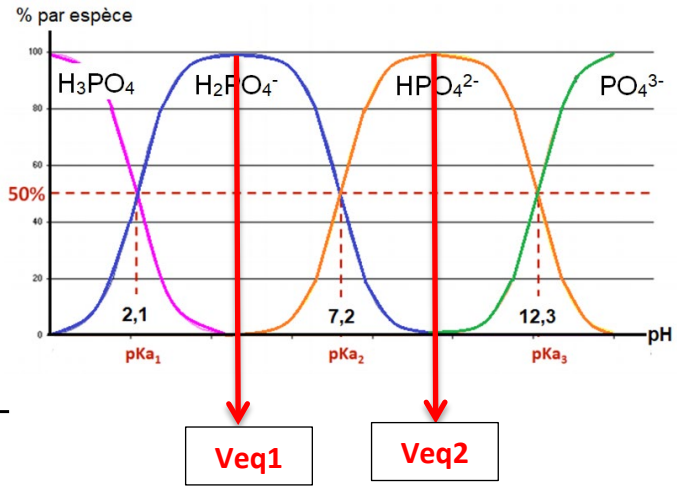


Diagramme de distribution



Interprétation de la courbe de dosage : *à l'aide du diagramme de distribution*

(1) Lorsque pH < pKa_1 (2,1) : L'espèce prédominante dans la solution est l'acide phosphorique H_3PO_4

Lorsque pH = pKa_1 (2,1) : $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$

Lorsque pKa_1 (2,1) <pH < pKa_2 (7,1) : L'espèce prédominante dans la solution est $H_2PO_4^-$

Lorsque pH = pKa_2 (7,1) : $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$

Lorsque pKa_2 (7,1) <pH < pKa_2 (12,3) : L'espèce prédominante dans la solution est HPO_4^{2-}

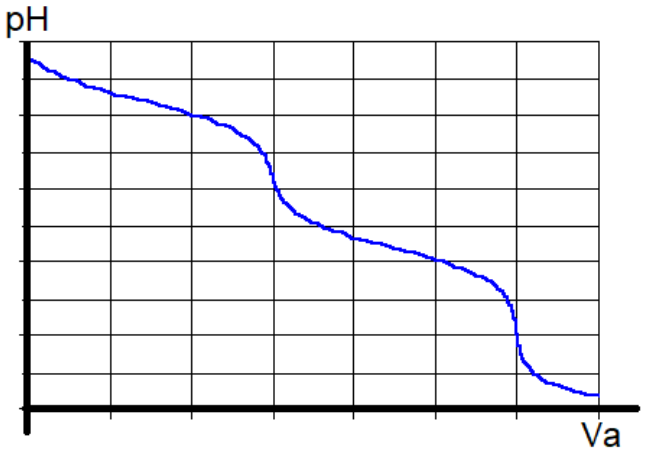
Lorsque pH = pKa_3 (12,1) : $[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}]$

(2) Lorsque $V_b = V_{eq1}$, seule l'espèce $H_2PO_4^-$ est présente dans le bécher

Lorsque $V_b = V_{eq2}$, seule l'espèce HPO_4^{2-} est présente dans le bécher

Remarque :

Courbe obtenue lors du dosage d'une polybase



C : Le dosage colorimétrique

► ►(1). Principe du dosage colorimétrique

▪ Lorsque l'on veut évaluer rapidement la concentration d'un acide ou d'une base, il existe une méthode plus rapide que le dosage pH-métrique : **le dosage colorimétrique avec l'ajout d'un indicateur coloré**.

↳ Le volume à l'équivalence se repère par **un changement de couleur de l'indicateur coloré**.

Cette méthode exige tout de même que l'indicateur coloré soit convenablement choisi, afin qu'il soit adapté au dosage effectué !

► ►(2). Présentation des indicateurs colorés

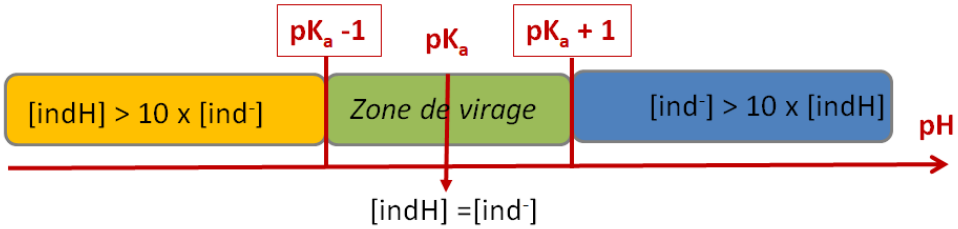
► ► Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base dont la forme acide (notée indH) **et la forme basique** (notée ind^-) **ont des couleurs différentes.**

▪ <u>On considère que</u> :

- si $[indH] > 10 \times [ind^-]$: l'indicateur coloré à la teinte de sa forme acide
- si $[ind^-] > 10 \times [indH]$: l'indicateur coloré à la teinte de sa forme basique

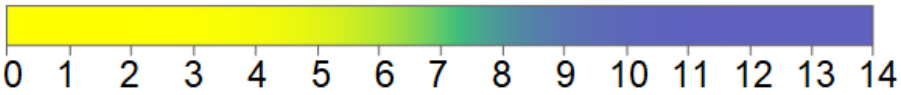
▪ La relation de Henderson-Hasselbalch donne : $pH = pK_A + \log\frac{[ind^-]}{[indH]}$

si $[indH] = 10 \times [ind^-]$	si $[ind^-] = 10 \times [indH]$
$\frac{[ind^-]}{[indH]} = \frac{1}{10}$	$\frac{[ind^-]}{[indH]} = 10$
$\log\frac{[ind^-]}{[indH]} = \log\frac{1}{10} = \log 0{,}1 = -1$	$\log\frac{[ind^-]}{[indH]} = \log 10 = 1$
$pH = pK_A + \log\frac{[ind^-]}{[indH]} = pK_A - 1$	$pH = pK_A + \log\frac{[ind^-]}{[indH]} = pK_A + 1$



<u>Remarque</u> : *la zone de virage est en théorie comprise entre pK_a-1 et pK_a+1, mais en pratique, suivant la sensibilité de l'œil cette zone de virage est légèrement différente*

<u>Exemple</u>: le pK_a du BBT (bleu de Bromothymol) est de 7,1 ; en théorie sa zone de virage devrait être comprise entre 6,1 et 8,1. On la réduit en pratique à [6 ; 7,6]



► ►(3). Choix d'un indicateur coloré

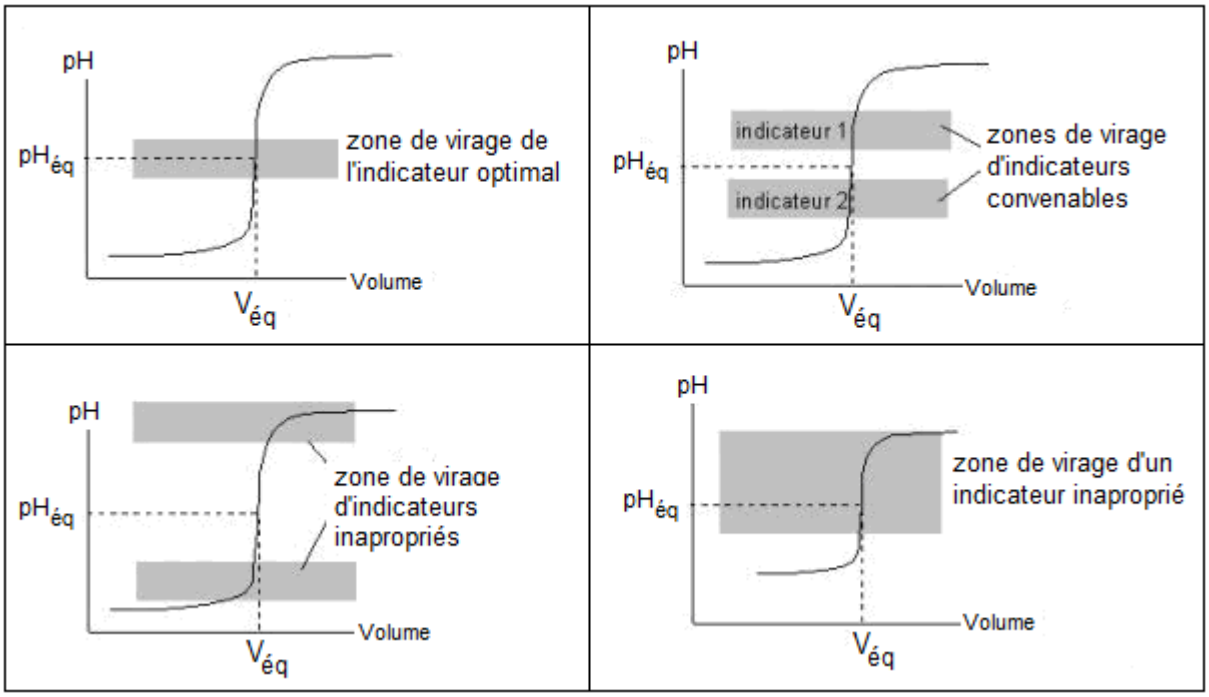
► ► Les indicateurs colorés permettent de déterminer l'équivalence dans un dosage acido-basique.

Pour cela, il faut impérativement que la zone de virage de l'indicateur soit la plus étroite possible et qu'elle « encadre » la zone de l'équivalence : le pH à l'équivalence doit se trouver dans l'intervalle de pH de virage de l'indicateur.

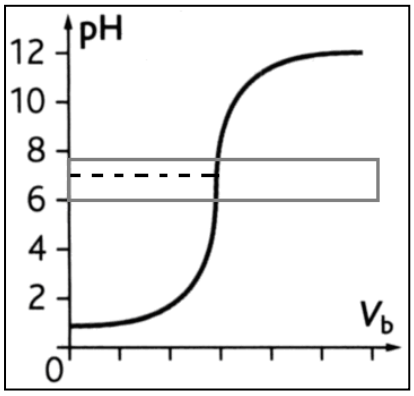
Précautions à prendre lors des titrages :

(1) Un choix incorrect entraînera une détermination erronée du **volume équivalent**.

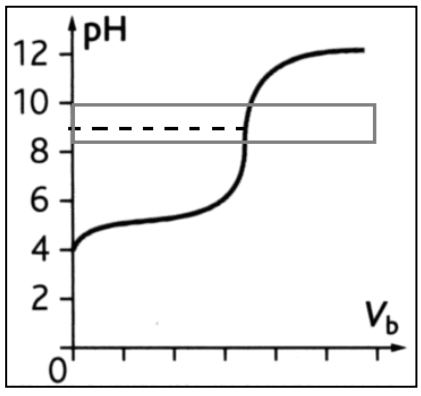
(2) L'indicateur est une espèce acido-basique, son introduction va donc perturber le système étudié. Il faut donc prendre soin de l'introduire en faible quantité pour ne pas déplacer l'équivalence.



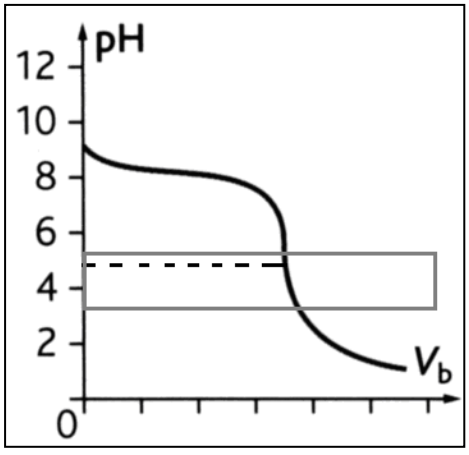
Exemple :



Dosage d'un acide fort par une base forte : utilisation possible du BBT *(zone de virage comprise entre 6 et 7,6)*



Dosage d'un acide faible par une base forte : utilisation possible de la phénolphtaléine *(zone de virage comprise entre 8,2 et 10)*



Dosage d'une base faible par un acide fort : utilisation possible de l'hélianthine *(zone de virage comprise entre 3,1 et 4,4)*