

LC 25

Dosages acido-basiques

Abramian Anaïs et Carcy Cécile

Agrégation 2014

Prérequis

- dosages, pHmétrie, spectrophotométrie, conductimétrie
- réactions acido-basiques
- orbitales moléculaires
- thermochimie

Table des matières

1	Doser pour contrôler	2
1.1	Indicateurs colorés	2
1.2	Ph-métrie	4
1.2.1	Acide fort par une base forte	4
1.2.2	Acide faible par une base forte	5
1.3	Conductimétrie	5
1.4	Mise en situation : Application à l'évaluation d'une solution, dureté de l'eau = partie non traitée	5
2	Doser pour caractériser	6
2.1	Caractérisation de la force d'un acide	6
2.1.1	détermination d'un pKa, méthode de Gran	6
2.2	Caractérisation d'un polyacide, et d'un mélange d'acides	6
2.3	Caractériser une réaction	8

Références

- [1] D. Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille acide-base*. De Boeck, 2005.
- [2] P. Gréacias. *Chimie PCSI*. Lavoisier, Tec et Doc, 2009.
- [3] JFLM. *La chimie expérimentale, tome 1*. Dunod, 2004.

Introduction

On est familiers avec les dosages, on a vu plusieurs types de dosages, par étalonnage, par titrage, direct ou indirect, plusieurs méthodes de dosages, pH-métrie, conductimétrie, spectrophotométrie, voire nanométriques. C'est une technique qui sert à caractériser une solution :

- déterminer précisément la quantité d'une espèce présente en solution : étude clairement quantitative
- déterminer sa structure, sa composition : étude plus qualitative

Aujourd'hui, on va se cantonner aux titrages mettant en jeu des réactions acido-basiques. On se place dans le cadre de la théorie de Bronsted, qui dit qu'une réaction acido-basique se fait par échange de protons dans des solvants protiques, en particulier l'eau, pour nous. Ces réactions constituent bien des réactions de dosages, car il n'y a pas de problème cinétiques car échanges de protons rapides, au moins dans les réactions que l'on considère, et elles sont toujours quasi-totale.

Dans un titrage, on a bien l'espèce titrée, l'espèce titrante, étalonnée par un standard primaire au préalable, et la méthode. Tout cela constitue les conditions expérimentales et jusqu'à présent, on s'est toujours contenté de suivre un protocole déjà établi. Avec ce cours, on va chercher à le comprendre voire à l'élaborer.

Objectif ici :

- devenir indépendant et savoir faire des choix sur les conditions expérimentales : être capable de choisir les produits, la méthode selon le niveau de précision voulue
- savoir lire à travers les courbes de pH, savoir interpréter des résultats de suivi

On se concentre ici sur le dosage d'acide, puis on pourra aisément transposer nos connaissances dans le cas des dosages de bases. Ce que l'on sait, c'est choisir l'espèce titrante car on sait que la réaction est d'autant plus quantitative qu'elle a lieu entre une base la plus forte possible. Il faut qu'on se penche sur la méthode à utiliser. Si on prend par exemple le dosage d'une solution de H_3O^+ par de la soude, que l'on étalonne, on part d'une solution très acide, puis on a une grande variation de pH autour de l'équivalence qui est caractérisée par le fait que l'on a versé autant de soude qu'il y a d'ions H^+ . On a alors $cV_{\text{tot}} = c_bV_{\text{eq}}$.

1 Doser pour contrôler

Doser pour déterminer une quantité de matière, c'est repérer l'équivalence, le moment où l'espèce titrante est introduite dans les proportions stoechiométriques. On va voir que l'on peut la repérer de différentes manières, selon la précision voulue.

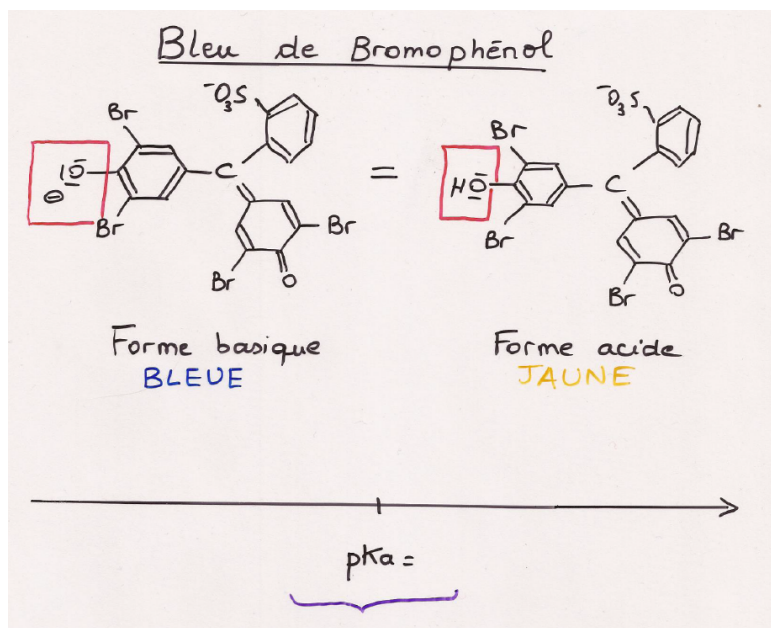
On va chercher à déterminer avec une précision donnée, le point d'équivalence. Matériel simple ou élaboré ?

- précision
- matériel
- conditions expérimentales

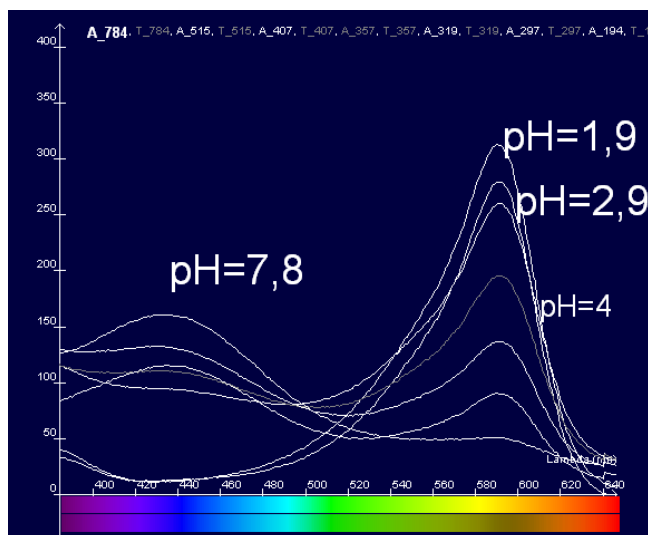
1.1 Indicateurs colorés

But : repérer "facilement", "rapidement", le point de fin de titrage, le point d'équivalence = le moment où la base du couple devient prédominante. Il faut qqch de visuel, un changement significatif de l'aspect du mélange réactionnel au moment de l'équivalence. S'il n'y en a pas, la réaction est incolore, il faut introduire qqch d'extérieur, notamment un indicateur coloré, qui va changer de couleur autour de l'équivalence car un indicateur coloré est un couple acide-base conjugués tel que les formes acides

et basiques n'ont pas la même couleur. Il est donc caractérisé par le pK_I du couple HIn/In^- . On a l'exemple du BBP qui n'a pas la même couleur selon le pH, car il y a un changement de structure. (gap d'énergies différentes et longueurs d'onde du visible)



Expérience BBP
Florilège de chimie pratique, p.111



On voit que même les faibles concentrations peuvent être repérées car au moins un des coefficients d'absorption molaire associés aux formes acides et basiques est relativement grand. Un indicateur étant lui-même un couple acide-base, son changement de teinte lors du virage consomme de la solution titrante. C'est pourquoi on utilise des solutions de faible concentration donc on n'ajoute que deux à trois gouttes.

On a le BBP, dont le pK_a est 3,9, zone de virage. Mais les équivalences vont avoir lieu pour des sauts de pH différents. Par exemple, pour l'acide éthanoïque on va passer de 5 à 11. Il faut chercher un autre indicateur coloré. Diagramme de prédominance, teinte sensible. Tableau d'indicateurs.

	ACIDE	BASE	
bleu de bromophénol	jaune	bleue	3-4,6
héliantine	rouge	jaune	3,1-4,4
rouge de méthyl	jaune	rouge	4,2-6,2
bleu de bromothymol	jaune	bleue	6,1-7,6
phénolphtaléine	incolor	rose	8,1-10

Expérience, Dosage du vinaigre
 Réactions acido-basiques l'équation du dosage est
 $CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

On peut alors avoir une discussion sur les incertitudes. On va prendre en compte uniquement l'erreur systématique, qui ne tient pas de la statistique, mais bien des conditions expérimentales. La source d'erreur va principalement avoir lieu au niveau de la détermination de $V_{eq} = V_{initial} - V_{final}$, soit $\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{initial})^2 + (\Delta V_{final})^2}$:

- incertitude liée à l'appareillage expérimental, la burette
- incertitude liée à la lecture, au 0,01mL près
- incertitude liée à la méthode utilisée, la colorimétrie, à 3 gouttes près

Soit $\sqrt{(\Delta V_{initial})^2 + (\Delta V_{final} + \Delta V_{burette} + \Delta V_{goutte} + \Delta V_{lecture})^2}$. Finalement, on en déduit que pour le vinaigre, $V_{eq} = 13,9 \pm 0,2 \text{ mL}$

Soit $c = \frac{c_0 V_{eq}}{V_0}$ et par propagation des erreurs, on a

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_0}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2}$$

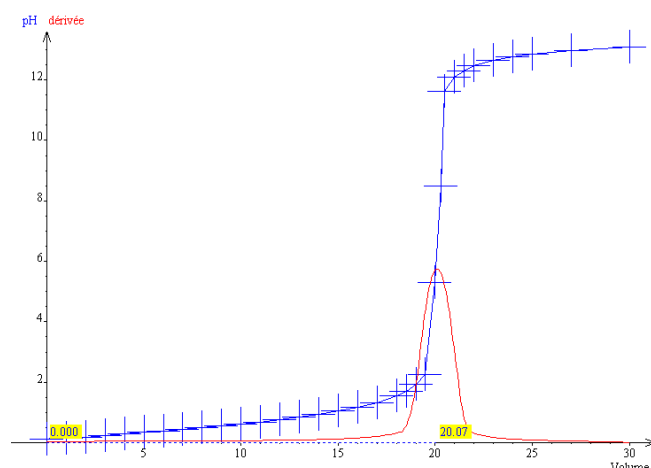
Car on ne retranche jamais les erreurs. Finalement, $c = (6,95 \pm 0,1) 10^{-3} \text{ mol/L}$

La précision n'est pas optimale car : l'indicateur est un acide, il va donc réagir avec la base que l'on met et déplacer le point d'équivalence. Il faut en mettre le moins possible, on sait qu'il sera toujours voyant car coefficient d'absorption molaire élevé. Mais il faut en mettre le moins possible. Toujours des problèmes de précision. Si l'on veut une estimation, une évaluation de l'acidité, rapidement, c'est très bien, mais si l'on veut un contrôle de qualité, il faut se pencher vers une autre méthode, la pH-métrie.

1.2 Ph-métrie

1.2.1 Acide fort par une base forte

Expérience, Dosage de H^+ par HO^-
 Réactions acido-basiques



Déterminer le point d'équivalence, le point de fin de titrage, par la méthode des tangentes, ou la méthode de la dérivée. Saut très grand, très bien, la pente est égale à $\frac{\Delta pH}{\Delta V} =$, presque l'infini, donc très précis. Dans le cas où l'on dilue par contre, le saut est nettement moins visible.

1.2.2 Acide faible par une base forte

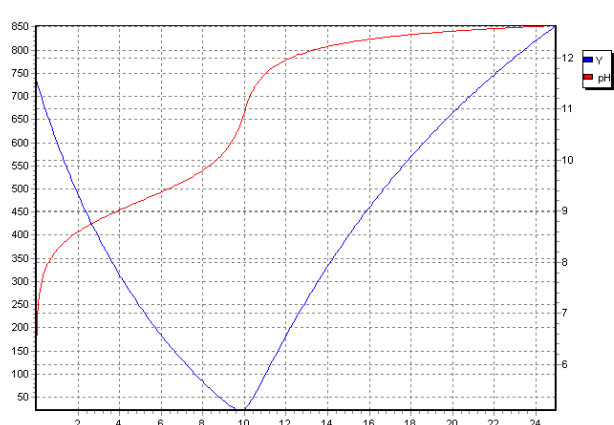
Dans le cas du vinaigre, il s'agit d'un acide faible, donc la courbe change un peu. Seule la méthode des dérivées marche car la courbe n'est pas symétrique autour de l'équivalence. Le saut de pH est moins fort. Comme l'acide est faible, la base titrante va en fait réagir sur les ions H_3O^+ présents dans la solution par autoprotolyse de l'eau. On a alors un décrochement.

Et si l'on dilue, la loi d'Ostwald nous dit que l'acide est plus dissocié donc il va se comporter comme un acide fort, il n'y aura pas de décrochement. Par contre, quand on dilue, le saut n'est plus tellement visible. Il faut utiliser une autre méthode, quand le saut est plus faible : la conductimétrie.

1.3 Conductimétrie

Rupture de pente plus facile à repérer.

Simulation, Dosage de NH_3 (10mL à 0,1mol/L) par HO^- (0,1mol/L)
Simulwin



1.4 Mise en situation : Application à l'évaluation d'une solution, dureté de l'eau = partie non traitée

On va baser un dosage sur une réaction de complexation, que l'on peut considérer acido-basique dans le cadre du modèle de Lewis. Image du Complexe

Expérience : dureté d'une eau minérale

On effectue le dosage des ions Calcium et Magnésium par une solution d'EDTA, en présence de noir ériochrome T en milieu tamponné à pH 10

En effectuant le même dosage en présence de murexide à pH 12, on ne dose que les ions calcium

On commence par étalonner notre espèce titrante, l'edta. On insère un indicateur coloré, le noir ériochrome T (NET).

Dureté ou vieillesse, évaluation de l'acidité d'une solution donc pas besoin d'une précision extrême => colorimétrie. Contrôle de qualité => ph-métrie ou conductimétrie dans le cas où l'on a une grande dilution. On s'est alors concentré ici sur la détermination du point d'équivalence selon la précision que l'on voulait. On sait choisir une méthode, des conditions expérimentales. Mais doser, cela ne se réduit pas au point de fin de titrage, on a suivi une réaction, on peut alors caractériser notre solution, ou la réaction.

2 Doser pour caractériser

On va chercher à avoir une démarche scientifique de caractérisation. On va alors dans un premier temps traiter en profondeur la méthode de suivi ph-métrique lors d'un dosage. On veut alors caractériser un acide, s'il est fort ou faible, un polyacide et un mélange d'acides.

2.1 Caractérisation de la force d'un acide

2.1.1 détermination d'un pKa, méthode de Gran

Quand on verse un volume v de soude, on a directement l'équation quantitative qui a lieu : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_3O^+$

$AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$			
$c_a v_a$	$c_b v$	0	/
$c_a v_a - c_b v$	0	$c_b v$	/

La réaction prépondérante est donc finalement : $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$. On a :

$$[AH] = \frac{c_a v_a - c_b v}{v_a + v} \quad (1)$$

$$[A^-] = \frac{c_b v}{v_a + v} \quad (2)$$

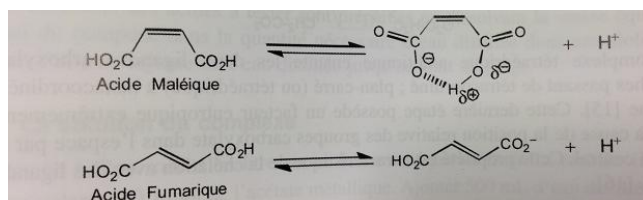
Ainsi, $K_a = \frac{[A^-]h}{[AH]} = \frac{hc_b v}{c_a v_a - c_b v}$. On trace donc $F(v) = hv = 10^{-pH} v = K_a \left(\frac{c_a v_a - c_b v}{c_b} \right) = Ka(v_e - v)$, pour $v > v_e$.

On a donc le pKa d'un acide, on a sa force. Pour le vinaigre, on a $K_a = 6,79 \cdot 10^{-5}$ soit $pKa=4,2$.

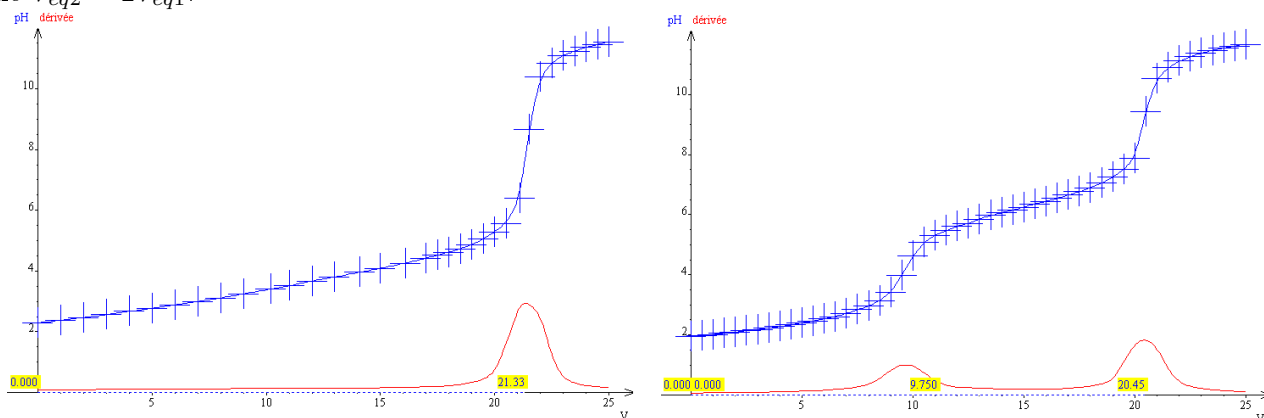
2.2 Caractérisation d'un polyacide, et d'un mélange d'acides

Qu'est ce qui fait qu'un acide est plus ou moins fort, et comment on va le voir sur une courbe de pH. En particulier, pour un polyacide. Discussion sur l'acide maléique :

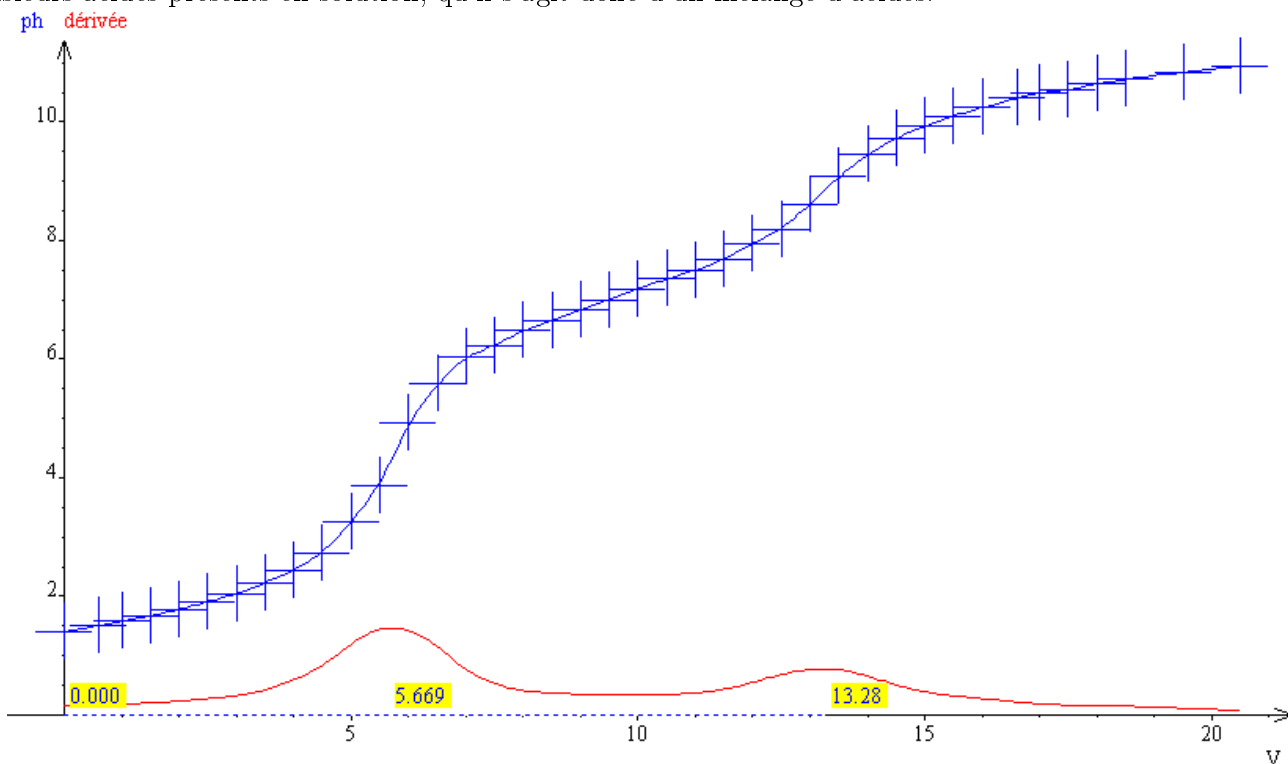
L'acidité, c'est la capacité à la molécule à céder un H. C'est local, c'est une question d'électronégativité.



Dans le cas de l'acide maléique, la première acidité est fortement encouragée car une liaison hydrogène va se créer. Elle est donc plus forte, et la deuxième beaucoup plus élevée car il est difficile de prendre le H maintenant stabilisé. En ce qui concerne, l'acide fumarique, la première acidité est à 3,05. La deuxième n'est pas beaucoup influencée, si ce n'est par un effet mésomère donneur, elles sont presque équivalentes. On ne relève pas deux sauts de pH. Donc la force de l'acide va influencer sur la courbe, et d'autant plus pour un polyacide. Une chose est sûre, doser une solution d'acide revient à déterminer la quantité de H acides. Dans le cas d'un polyacides, on aura dosé le même nombre de H, donc $V_{eq2} = 2V_{eq1}$.



Dans le cas du coca, on fait le dosage, on s'aperçoit qu'il s'agit bien d'un polyacide, on a $V_2 = 2V_1$, il s'agit de l'acide phosphorique. Mais l'écart de volume équivalent nous signale qu'il y a en réalité plusieurs acides présents en solution, qu'il s'agit donc d'un mélange d'acides.



2.3 Caractériser une réaction

Les réactions acido-basiques sont souvent athermiques, parfois exothermiques. Avec un calorimètre, il est donc possible d'effectuer un dosage acido-basique. La méthode calorimétrique permet de déterminer une enthalpie de réaction.

Expérience, Dosage calorimétrique de H^+ par HO^-
JFLM 1

On a $Q = \Delta H = (M_a + \mu + Vd)C_{massique,eau}(T - T_0)$ et $Q = -c_b V \Delta_r H^0$.

Ainsi, $T = T_0 - \frac{c_b V}{M_a + \mu + Vd} \Delta_r H^0$ avec $c_{eau} = 4,18 J/K/g$, $M = 50g$, $\mu = 6g$, $d = 1g/cm^3$. Il vient que $T = T_0 - \frac{V}{56+V} \frac{\Delta_r H^0}{4,18}$. On trace T en fonction de $\frac{V}{56+V}$ et la pente donne 13, en bidouillant avec les unités, il vient que $\Delta_r H^0 = 54 kJ/mol$.

Conclusion

Finalement, on a réussi à avoir du recul sur les dosages acido-basiques. Pour déterminer un titre, on est maintenant capable de choisir :

- l'espèce titrante et sa concentration
- la méthode de dosage selon la précision voulue
- les conditions expérimentales

On sait construire un protocole ou tout au moins comprendre un protocole expérimental. On sait déterminer le point de fin de titrage selon la précision que l'on cherche.

On sait aussi exploiter l'allure de la courbe, en déduire des propriétés sur la force des acides présents dans la solution, ou sur l'enthalpie de réaction.