

LC 25: Dosages acidobasiques

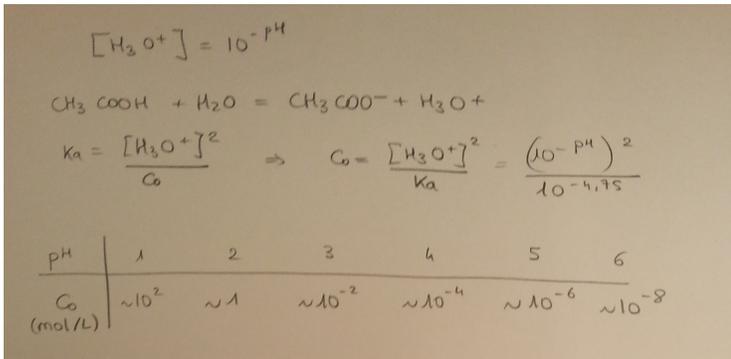
Sandra MONTALESCOT et Caroline BOULOC

Septembre 2013

Niveau CP

Introduction

- On s'intéresse ici à la définition des A/B selon Brønsted (et non Lewis ou Arrhénius)
- Au cours de cette leçon nous aborderons en premier lieu les enjeux notamment industriels des dosages d'espèces A/B. Nous présenterons les différents types de dosage à travers un exemple: l'acidité du vinaigre. Nous élargirons enfin notre étude au cas de polyacides.
- Rappel définition du pH: 1909: $pH = -\log[H_3O^+]$; 1920: $pH = -\log(a_{H_3O^+})$
- Vinaigre: acide connu depuis l'Antiquité. Test: mettre du vinaigre dans un verre de montre et estimer le pH aupaier pH. On trouve $pH = 2-3$ ce qui correspond à une concentration de 6 mol/L environ.



Prérequis:

- A/B au sens de Brønsted
- Notion de couple A/B, réactions A/B
- Caractérisation d'un couple A/B par son pK_a
- Définition du pH
- Diagramme de prédominance / de distribution
- Autoprotolyse de l'eau

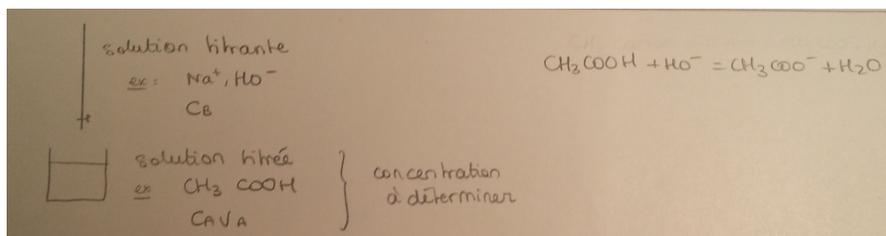
1 Principe d'un dosage A/B

1.1 Intérêt d'un dosage

- Intérêt industriel: contrôle qualité pour répondre à certaines normes. Il s'agit notamment de vérifier la quantité d'espèces chimiques dans un produit avant et pendant la commercialisation. Ex: colorant dans un sirop de menthe, produits d'entretien...
- Intérêt en labo: détermination de la concentration d'une solution.
- Principe général d'un dosage A/B: on utilise une solution A/B de concentration connue, qu'on fait réagir avec une solution A/B de concentration à déterminer.

1.2 Dosage direct

- Dosage \neq titrage (un titrage est une technique particulière de dosage)
- Propriétés d'une réaction de dosage: rapide, totale, univoque.



- A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. On peut donc écrire: $n_A = n_B$ donc $C_A V_A = C_B V_B$ d'où $C_A = C_B \frac{V_B}{V_A}$

1.3 Dosage indirect

Pourquoi faire un dosage indirect et pas un dosage direct? on fait un dosage quand la réaction entre l'espèce titrante et l'espèce à titrer est lente. Une réaction de dosage indirect se fait en deux étapes:

1. Une réaction rapide entre l'espèce de concentration inconnue et une espèce introduite en excès
2. Un dosage rapide de l'espèce restante.

On en déduit alors de façon indirecte la concentration de l'espèce de départ.

(Je ne détaille pas trop cette partie car, au vu des commentaires (cf 4.2.2) il faut supprimer cette partie: les dosages indirects sont surtout utilisés en redox, pas en A/B)

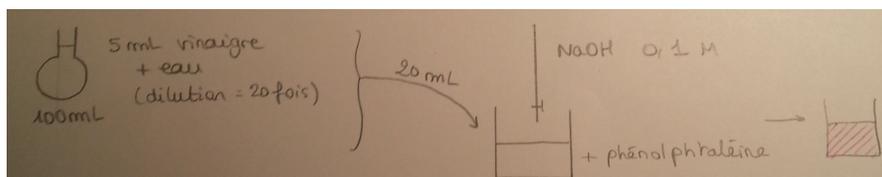
Transition: Dans le calcul de concentration, on utilise le volume équivalent. Comment le mesurer concrètement?

2 Différentes techniques de dosage à travers un exemple: dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

Le vinaigre contient de l'acide acétique formé par oxydation enzymatique de l'éthanol. Degré d'acidité du vinaigre = masse d'acide acétique pur contenue dans 100g de vinaigre.

2.1 Dosage par colorimétrie

- Comment repérer l'équivalence? Il doit se produire un changement brutal d'un paramètre de la solution (couleur, pH...) afin d'identifier l'équivalence à l'oeil nu ou à l'aide d'un appareil de mesure.
- Dosage par colorimétrie: on repère l'équivalence par un changement de couleur de la solution. Pour cela, soit on utilise des solutions colorées, soit on utilise un indicateur coloré: un espèce A/B qui change de couleur en fonction du pH. Ex: phénolphaléine.
- Pour pouvoir utiliser un indicateur coloré lors d'un dosage, il faut que: 1) la zone de virage soit proche de l'équivalence, 2) l'équilibre entre la forme acide et la forme basique de l'indicateur doit être rapide et renversable, 3) l'indicateur ne doit pas perturber le milieu (sinon, s'il réagit avec l'espèce titrée ou titrante, la concentration est faussée), 4) l'indicateur doit être très coloré afin qu'on puisse se contenter d'en mettre peu.
- On effectue deux dosages: un premier, mL par mL, pour repérer grossièrement l'équivalence et un second plus précis.



$V_{eq} = 16,25 \text{ mL}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

$C_A V_A$	$C_B V_{eq}$
$\varepsilon \rightarrow 0$	$\varepsilon \rightarrow 0$

$$C_A = \frac{C_B V_{eq}}{V_A} \quad C_0 \left(\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH dans} \\ \text{vinaigre} \\ \text{non dilué} \end{array} \right) = 20 C_A \left(\begin{array}{l} \text{car dilué} \\ \text{20 fois} \end{array} \right)$$

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{pipette}}{V_{pipette}}\right)^2 + 2 \left(\frac{\Delta V_{pipettes}}{V_{pipettes}}\right)^2}$$

ΔV_{eq} = erreur sur la lecture
(l'erreur sur la verrerie est négligeable devant l'appréciation de lecture)

degré d'acidité du vinaigre =

$$d = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{vinaigre}}} \quad m_{\text{vinaigre}} = 100 \text{ g}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_0 M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \times C_0 V_0$$

($V_0 = 100 \text{ mL}$ de vinaigre)

$$d = \frac{60 C_0 V_0}{100} = \dots \quad \text{à comparer avec les } 8^\circ \text{ indiqués sur la bouteille}$$

Transition: Le dosage colorimétrique est une méthode assez approximative. Existe-t-il une méthode plus précise?

2.2 Dosage par pH-métrie

- Espèces A/B: les réactions font intervenir des échanges de protons. On peut mesurer la quantité de H^+ présents dans le milieu. D'où d'ailleurs la définition du pH: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. On mesure le pH à l'aide d'un pH-mètre. On suit l'évolution du pH en fonction du volume de soude ajouté.

NaOH 0,1 M

pH

ECS

verre

20 mL de solution précédente
(+ phénolphtaléine si on veut montrer que le virage co cide avec le saut de pH)

pH

pKa

V_{eq}

$V_{eq}/2$

V

- Comment déterminer précisément V_{eq} ? On utilise ici la méthode de la dérivée (autre méthode possible: méthode des tangentes): repérage plus précis du volume équivalent.

pH

V_{eq}

V

$V_{eq} = 14,9 \text{ mL}$

$$C_A = \frac{C_B V_{eq}}{V_A}$$

$C_0 = 20 C_A = \dots$ à comparer avec la méthode du 1)

- Remarque: le choix de la phénolphtaléine comme indicateur était-il judicieux? Discutons de cela à partir de la courbe $\text{pH} = f(V)$.

pH

10

8

4,75

zone de virage de la phénolphtaléine

V_{eq}

$V_{eq}/2$

V_{fin} du dosage (changement de couleur de la phénolphtaléine)

V

On a bien une zone de virage autour de l'équivalence. Le volume de fin de dosage (si on se fie à l'indication de la phénolphaléine) est légèrement différent du vrai volume équivalent. Mais comme la pente de $\text{pH} = f(V)$ est très grande, le pH change brutalement donc la phénolphaléine vire très rapidement. Cela est donc suffisant pour repérer le volume équivalent.

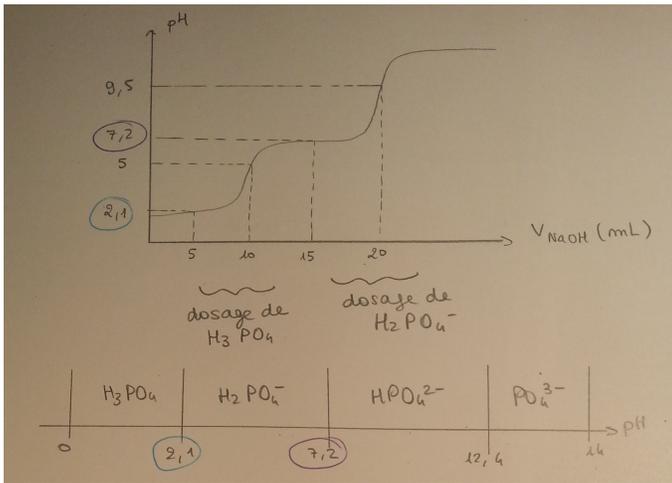
Transition: Dans cette expérience, nous n'avons dosé qu'un seul acide. Qu'en est-il du dosage d'un mélange d'acides ou d'un polyacide?

3 Compétition entre acides (ou bases) lors d'un dosage

3.1 Dosages successifs (simultanés)

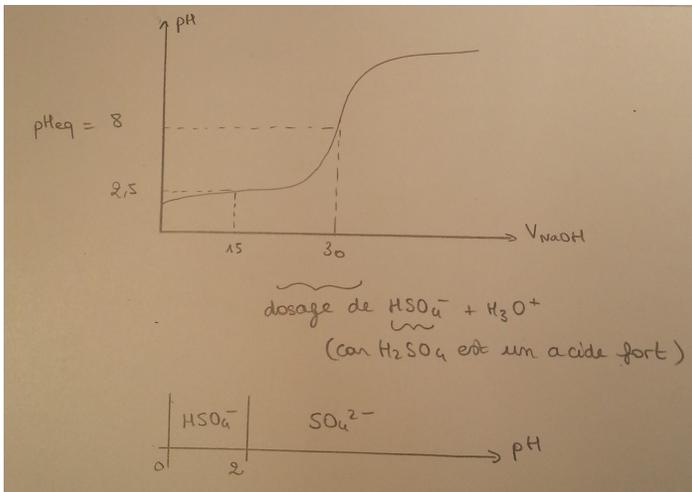
- Une règle simple si plusieurs couples A/B dans la solution que l'on souhaite doser: si $\Delta pK_A > 4$: dosages successifs; si $\Delta pK_A < 4$: dosages simultanés.
- Exemple: simulation avec le logiciel ChimGéné:

1. Simulation étudiée: dosage d'un polyacide: $\text{H}_3\text{PO}_4(10^{-2}\text{M}, 50\text{mL})$ par $\text{NaOH}(5 \cdot 10^{-2}\text{M}, 30\text{mL})$



Bilan: deux sauts de pH. La troisième acidité n'est pas dosée.

1. Simulation étudiée: dosage d'un mélange d'acides: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}(10^{-2}\text{M}, 50\text{mL})$ par $\text{NaOH}(5 \cdot 10^{-2}\text{M}, 30\text{mL})$



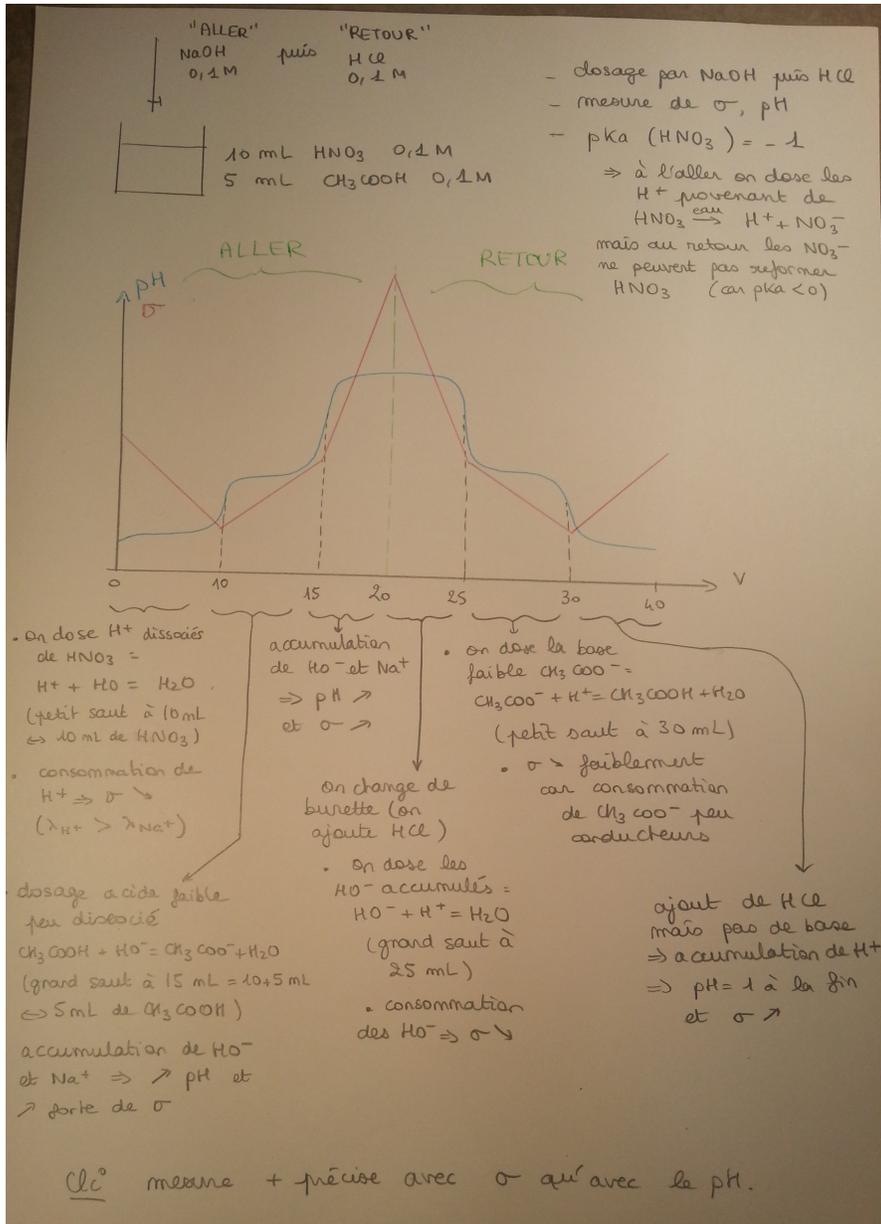
Bilan: 1 seul saut de pH, mais plus haut.

3.2 Illustration: dosage aller-retour d'un mélange d'acides:

Biblio: 100 manipulations de chimie générale et analytique (Bréal), J.Mesplède, J.Randon, manip n°7.

- Dosage par pH-métrie et par conductimétrie.
- On commence par doser les acides avec de la soude. $\Delta pK_A = 4.75 - 0 > 4$: dosages successifs.: on attend deux sauts de pH.

- On effectue le dosage en retour (le milieu est maintenant basique, donc on va rajouter de l'acide, ici HCl 0,1 M). Attention, le dosage n'est pas symétrique: dans un premier temps, on dose les deux acides introduits en solution. Dans un deuxième temps, on dose les deux bases présentes en solution, mais l'une d'entre elles est la soude introduite en excès lors du dosage précédent.



- Bilan: on voit que les acides de plus faible pKa sont dosés en premier, donc réagissent prioritairement. De même, les bases de plus grand pKa réagissent en premier.

CONCLUSION:

- Nous venons de présenter deux techniques de dosage A/B (méthode destructive). Il existe d'autres techniques de dosage, notamment des techniques non destructives (calorimétrique, spectrométrique, conductimétrique). Les différentes techniques sont adaptées à la précision que l'on souhaite obtenir et aux espèces présentes en solution.

BIBLIOGRAPHIE:

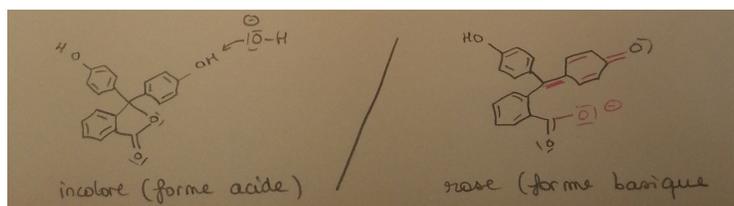
- 100 manipulations de chimie générale et analytique (Bréal), J.Mesplède, J.Randon, manip n°7.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

- Pourquoi $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$? car la solution est diluée.

- Quelle est la différence entre titrage et dosage? Dosage = terme général qui désigne l'action de déterminer la quantité d'une espèce présente dans une solution. Le titrage est une technique particulière de dosage qui vise à déterminer la concentration d'une espèce en solution.
- pKa de l'acide acétique? 4.75
- Utilisation des gants? Pour la soude. Ne pas laisser la soude (en pastilles) à l'air libre sinon réaction avec CO₂ de l'air. La soude est corrosive et hygroscopique.
- Titre de la soude: est-il fiable? Oui car la bouteille est récente. La concentration de soude diminue dans le temps car elle réagit avec H₂CO₃ (CO₂ dissout dans l'eau).
- Utilisation de la burette? Sur certaines burettes, il y a des graduations dans le fond de la burette. Il faut relever le volume au niveau où la graduation vient "pincer" le ménisque. Cela sert à avoir plus de précision.
- A-t-on toujours besoin d'un indicateur coloré dans un dosage colorimétrique? Non, l'espèce peut être naturellement colorée.
- Pourquoi la couleur de la solution titrée à la phénolphthaléine a disparu? (à l'équivalence la solution est rose, mais quand on attend un peu la couleur disparaît). On considère que l'équivalence est atteinte quand la couleur persiste quelques secondes. Je ne sais pas pourquoi la couleur disparaît.
- Rôle des électrodes du pH-mètre? Il y a deux électrodes une pour la mesure (verre), une pour la référence (électrode au calomel saturé). L'étalonnage avec deux solutions tampon permet de déterminer la loi $U = a \text{ pH} + b$.
- Détail de l'électrode de verre? Comment mesure-t-elle une ddp?
- Plage de mesure du pH-mètre? mesure de pH de 2 à 12. Comment s'appelle l'erreur sur les pH basiques?
- Formule de la phénolphthaléine? Fonctions chimiques? phénol, ester (dans un cycle: nom?). pKa (alcool) = 16-18. pKa(phénol) = 10 car la base conjuguée est stabilisée par mésomérie.



- Pourquoi la phénolphthaléine change de couleur? En milieu basique, plus grande chaîne de délocalisation électronique => plus coloré.
- Propriétés d'un indicateur coloré? Il est notamment caractérisé par un coefficient d'extinction molaire (différent pour la forme basique et pour la forme acide, et qui dépend de la longueur d'onde). Pour une espèce très colorée, ce coefficient est très élevé. ODG?
- Autre grande technique de dosage? Avantage? Conductimétrie. Avantage: rupture de pente bien marquée, surtout quand on utilise H₃O⁺ et HO⁻, car ces espèces ont de grandes conductivités molaires ioniques.

4.2 Commentaires

4.2.1 Commentaires généraux

- Numéroter les transparents.
- Ne pas montrer le plan dès le départ si on n'est pas sûr d'avoir le temps de finir. Laisser le plan affiché tout le temps. On peut l'écrire au fur et à mesure sur un coin du tableau, ou l'écrire dès le départ.
- Si on prend des points en direct, les reporter sur la courbe de préparation. Le faire au moins une fois.
- Ne pas cacher le tableau avec les écrans.
- Utiliser une poubelle CHIMIQUE pour les gants. Marquer les béciers à l'avance.
- Toujours garder les lunettes quand on manipule.
- Remplir les burettes avec un entonnoir, en ayant éloigné le bécier de solution à titrer (pour éviter que de la solution titrante tombe dedans)
- Toujours prélever dans un bécier.

- Dosage colorimétrique: mettre une feuille blanche en dessous pour bien voir l'équivalence.
- Si on utilise un indicateur coloré: prévoir deux tubes à essai avec les deux formes de l'indicateur.
- Il existe un module de chimie sur Régressi qui permet de superposer les zones de virage des indicateurs aux courbes de pH obtenues.
- Soigner les tableaux d'avancement, très pédagogiques. (avant équiv, à l'équiv, après l'équiv).
- Mettre très peu d'indicateur coloré (2 gouttes)
- Faire les manipulations avant les calculs. Articuler les leçons sur les expériences, pas sur la théorie.
- Connaître les programmes, notamment les préambules.

4.2.2 Commentaires sur le plan

- Expérience d'intro A EVITER: une détermination de concentration ne se fait pas avec du papier pH. Méthode pas précise (précision à ± 1 unité de pH, ce qui correspond à une puissance de 10 en concentration... vraiment pas précis. Pas besoin de donner de chiffres significatifs, juste un ODG en puissance de 10 de la concentration.
- Il faudrait parler de la conductimétrie.
- Toujours préciser les pKa et les placer sur une échelle de pH, montrer quelle réaction on attend. **GLOBALEMENT SUR CETTE LECON IL FAUT MONTER LE NIVEAU** (par rapport à ce qui a été fait), **CAR EN CLASSE PREPA IL FAUT DETAILLER LES REACTIONS ET METTRE PLUS DE QUANTITATIF** (donner les valeurs de pKa par exemple, mais aussi des exemples). Calculer les constantes d'équilibre des réactions, vérifier que les réactions sont totales. Calculer le pH à l'équivalence.
- Bien commenter l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$
- Dosage indirect: ce n'est pas trop naturel en A/B: **PAS JUDICIEUX DE LE FAIRE APPARAITRE DANS LE PLAN**, car les dosages indirects sont surtout effectués en redox. En plus sur cette partie il n'y a pas de manip, c'est trop théorique. **ON PEUT REMPLACER CETTE PARTIE PAR UN DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE**. Si on parle d'une notion et qu'on développe la théorie, il faut l'illustrer.
- Utiliser des mots clefs tout le temps (solution titrante, solution titrée, prise d'essai = prélèvement...)
- le III est intéressant, il faut passer plus de temps dessus (ici on a manqué un peu de temps)
- Présenter une courbe pH-métrique avec 1 acide fort + 1 acide faible. Voir simulations de dosages pH-métriques effectuées en TP.
- Concentration de l'eau: 55 mol/L
- Préciser qu'il est possible de doser une base par un acide (dans cette leçon on a essentiellement traité le dosage d'un acide par une base, sauf dans le cas du dosage aller-retour).
- Il faudrait présenter une courbe de dosage simultané.