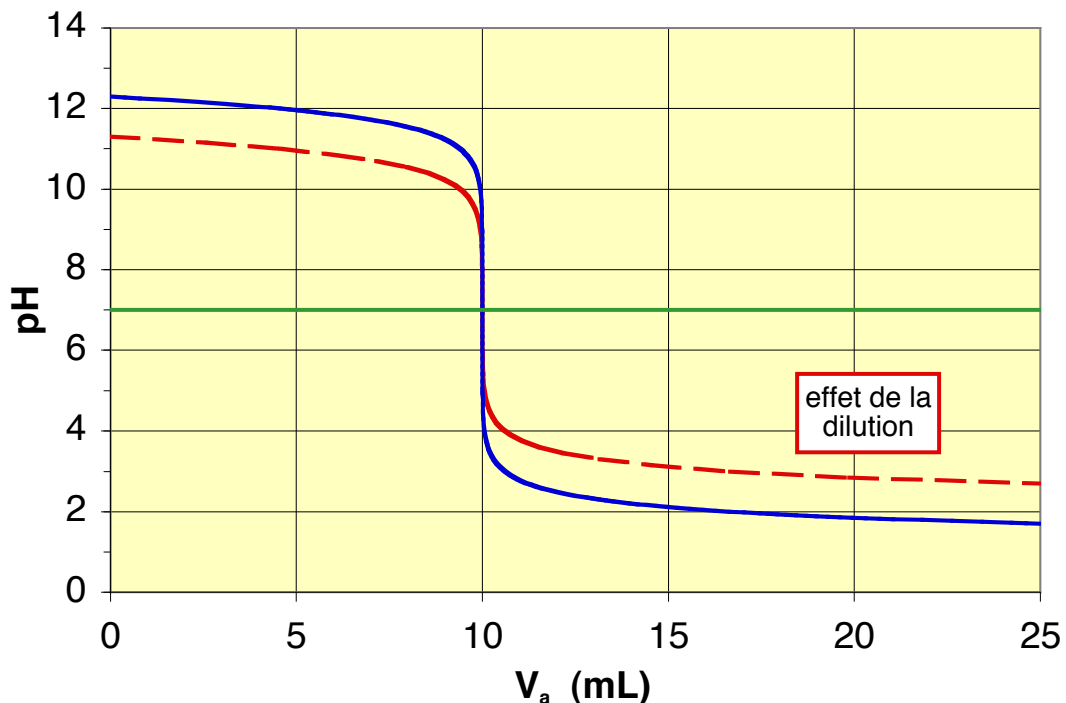


## A.S. II - DOSAGES ACIDO-BASIQUES

### 1. Dosages acido-basiques simples

#### 1.1. Dosage base forte-acide fort

- On considère la courbe pH-métrique de neutralisation d'une solution de base forte (solution de  $\text{OH}^-$ ) par une solution d'acide fort (solution de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) :



♦ remarque : la neutralisation d'une solution d'acide fort par une solution de base forte est symétrique de celle-ci par rapport à  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_e}{2} = 7$ .

- Initialement, si la base forte n'est pas trop diluée, le pH est déterminé par la réaction totale de la base sur l'eau :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A} + \text{OH}^-$  (réaction prépondérante ; autoprotolyse négligeable) ; donc :  $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pC}_b$ .

Quand on ajoute la solution acide, la réaction prépondérante est la neutralisation :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  (totale, et exothermique).

Avant l'équivalence, la quantité de  $\text{OH}^-$  restant impose un pH nettement basique (il faut que  $[\text{OH}^-]$  diminue de 90 % pour que le pH diminue de seulement une unité).

À l'équivalence ( $C_a V_a = C_b V_b$ ), les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont pratiquement éliminés ; il ne subsiste que ceux de l'autoprotolyse (qui est alors la réaction prépondérante) ; par suite :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_e}{2}$ .

Quand on dépasse l'équivalence, il n'y a pratiquement plus de réaction mais seulement accumulation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en excès qui imposent un pH nettement acide (par symétrie, le pH "limite" est atteint à une unité près dès qu'on a versé un excédent de 10 % d'acide par rapport à l'équivalence).

♦ remarque : si on neutralise une solution basique plus diluée par une solution acide d'autant plus diluée, le volume à l'équivalence ne change pas, mais la courbe de neutralisation présente à l'équivalence un saut de pH d'autant moins grand (bien que toujours centré sur  $\text{pH} = 7$ ).

## 1.2. Dosage base faible-acide fort

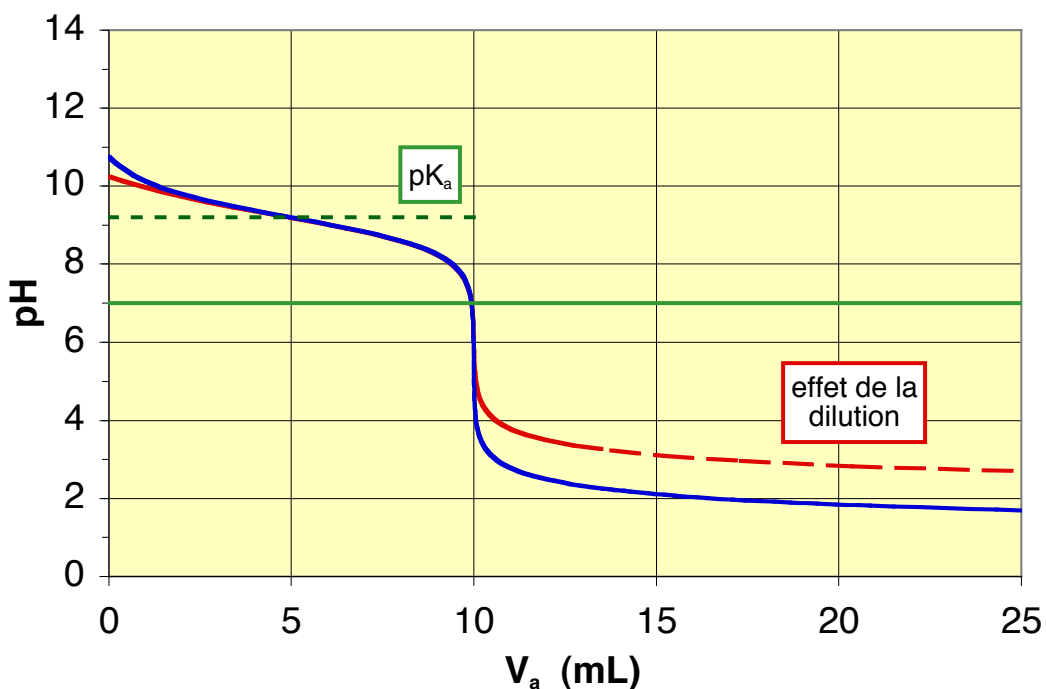
- On considère maintenant d'une façon analogue la courbe pH-métrique de neutralisation d'une solution de base faible (par exemple  $\text{NH}_3$ , avec  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ ) par une solution d'acide fort (solution de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

- Initialement, le pH est déterminé par la réaction partielle de  $\text{NH}_3$  sur l'eau (réaction prépondérante si la solution n'est pas trop diluée ; autoprotolyse négligeable) :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  ; donc :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_a + \text{pK}_e - \text{pC}_b}{2}$ .

Quand on ajoute la solution d'acide (fort), la réaction prépondérante (totale) est :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Tant que l'équivalence n'est pas atteinte, et que  $[\text{NH}_3]$  et  $[\text{NH}_4^+]$  restent comparables (d'un rapport entre 0,1 et 10), alors :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) \approx \text{pK}_a$  (palier de Henderson).

À l'équivalence ( $C_a V_a = C_b V_b$ ), les molécules  $\text{NH}_3$  sont quasi-éliminées ; la solution est équivalente à une solution de l'acide faible conjugué  $\text{NH}_4^+$  (diluée d'un facteur  $\frac{V_e}{V_e + V_b}$  par rapport à la solution initiale) ; par suite :  $\text{pH} < 7$ .

Quand on dépasse l'équivalence, il n'y a pratiquement plus de réaction mais seulement accumulation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en excès qui imposent un pH nettement acide.



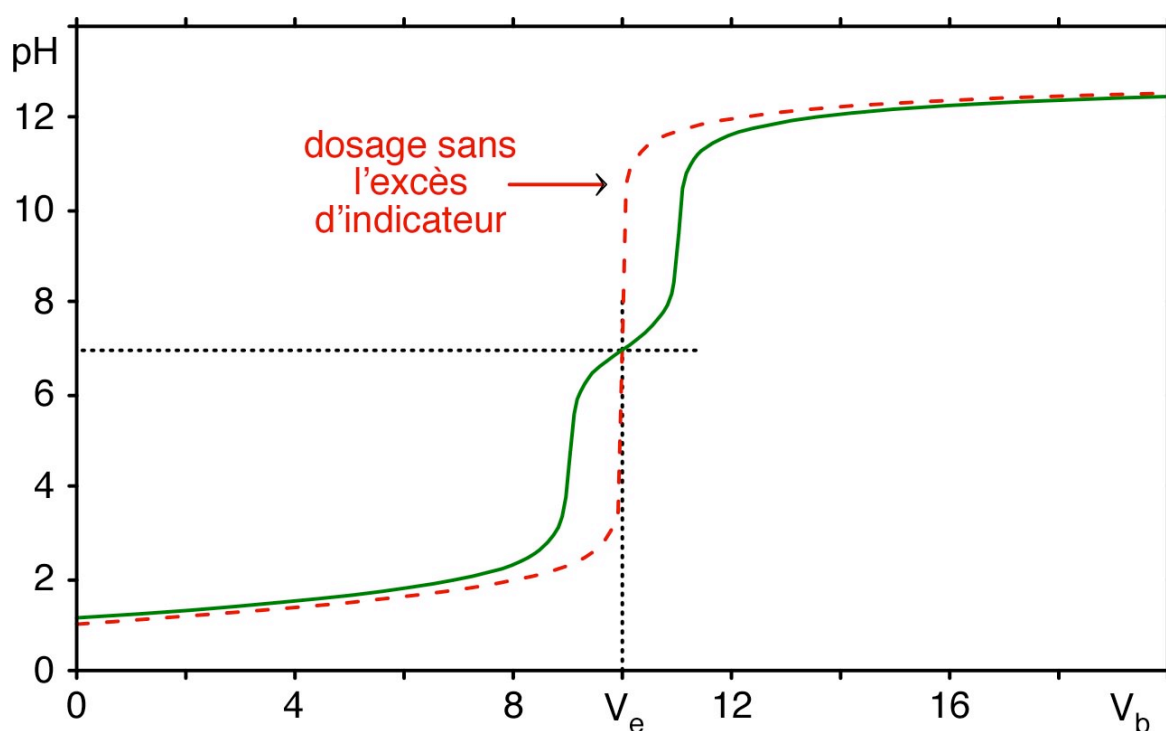
♦ remarque : la neutralisation d'une solution d'acide faible par une solution de base forte est symétrique de celle-ci par rapport à  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_e}{2} = 7$ .

♦ remarque : pour des solutions de base et d'acide proportionnellement plus diluées (sans exagération toutefois), le volume à l'équivalence ne change pas, mais la courbe présente à l'équivalence un saut de pH d'autant moins grand (bien que toujours centré sur un  $\text{pH} < 7$ ) ; en outre, le palier de Henderson est peu modifié (effet tampon).

## 2. Dosage d'un mélange

- L'étude des mélanges de plusieurs acides et bases consiste à rechercher de proche en proche les réactions prépondérantes pour se ramener à un mélange équivalent plus simple.

Considérons par exemple la neutralisation, par une solution de base forte ( $\text{OH}^-$ ), d'une solution d'acide fort ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dans laquelle on a par erreur ajouté une quantité excessive d'indicateur coloré (couple acido-basique faible).



- Soit  $V_a = 10$  mL de solution d'acide fort, de concentration  $C_a = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>, et soit  $V' = 2$  mL d'indicateur coloré : solution de bleu de bromothymol (BBT) avec  $\text{pK}_a' = 7$ , de concentration  $C' = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>, ajouté dans sa forme verte (mélange égal de forme acide A, jaune, et de forme basique B, bleue).

Avant le dosage, B neutralise  $\frac{C'V'}{2} = 0,1$  mmol de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La solution est donc équivalente à un mélange de  $V_a = 10$  mL de solution d'acide fort, à la concentration  $C_a' = 0,09$  mol.L<sup>-1</sup>, et de  $V' = 2$  mL de solution de A, à la concentration  $C' = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>.

Quand on ajoute la solution basique, la réaction prépondérante est d'abord la réaction de neutralisation :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ . Jusqu'aux environs de l'équivalence ( $C_b V_b \leq C_a' V_a$ ), la courbe pH-métrique a donc l'allure correspondant à la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Après l'équivalence ( $C_b V_b \geq C_a' V_a$ ), les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont pratiquement éliminés et la réaction prépondérante est :  $\text{A} + \text{OH}^- \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O}$ . La courbe pH-métrique correspond donc à la neutralisation de l'acide faible A par une base forte, avec un palier de Henderson à  $\text{pH} = 7$  (virage de l'indicateur coloré), et une seconde équivalence pour :  $C_b V_b = C_a' V_a + C' V'$ .

### 3. Dosages d'acides et bases faibles multiples

- La courbe pH-métrique de neutralisation d'un acide faible double par base forte présente deux paliers de Henderson successifs (si les  $\text{pK}_a$  ne sont pas trop proches), correspondant à la neutralisation successive des deux acidités (si la dilution ne les masque pas).

La courbe est analogue à celle obtenue pour un mélange de deux acides faibles simples de  $\text{pK}_a$  correspondants, en solution à la même concentration :

