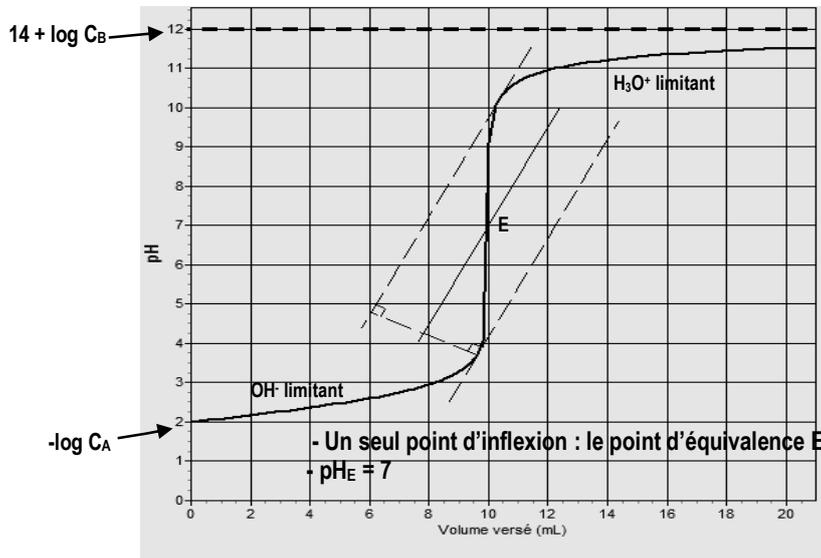


Dosage acido-basique

I) Dosage d'un acide fort par une base forte :

1. Allure de la courbe et points particuliers



2. Réaction du dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

3. Equivalence :

- **Définition :**

L'acide et la base sont dans les proportions stoechiométriques : $n_{\text{acide}}(\text{initial}) = n_{\text{base}}(\text{ajoutée}) \Rightarrow C_A V_A = C_B V_{B_e}$

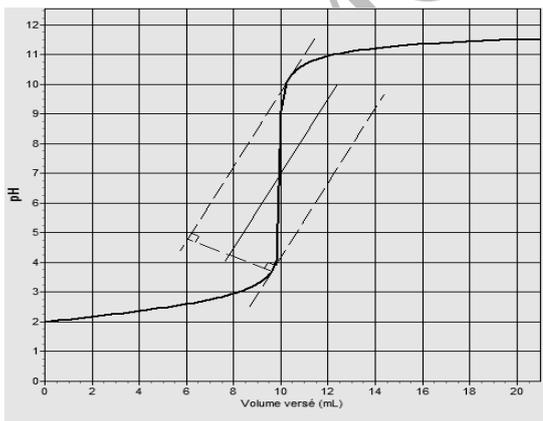
- **pH à l'équivalence :**

A l'équivalence, tous les H_3O^+ apportés par l'acide ont été consommés par les OH^- apportés par la base et ils n'en restent que ceux apportés par l'ionisation propre de l'eau $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$

- **Nature de la solution à l'équivalence :**

Si l'acide fort est HCl et la base forte NaOH, à l'équivalence on aura $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ et la solution est une solution de chlorure de sodium NaCl qu'on peut récolter si on évapore l'eau de la solution.

- **pH avant l'équivalence :**



Dans cette zone, la quantité de OH^- versée vaut $C_B V_B$ avec $V_B < V_{B_e} \Rightarrow$ les ions OH^- sont limitant et la quantité de H_3O^+ restante vaut :

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = C_A V_A - C_B V_B \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$$

Remarque :

Cette formule n'est pas valable pour $V_B \approx V_{B_e}$

- **pH après l'équivalence :**

Dans cette zone, la quantité de OH^- versée vaut $C_B V_B$ avec $V_B > V_{B_e} \Rightarrow$ les ions OH^- sont en excès et la quantité de OH^- restante vaut :

$$n_{(\text{OH}^-)} = C_B V_B - C_A V_A = C_B V_B - C_B V_{B_e} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B - C_B V_{B_e}}{V_A + V_B} \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow$$

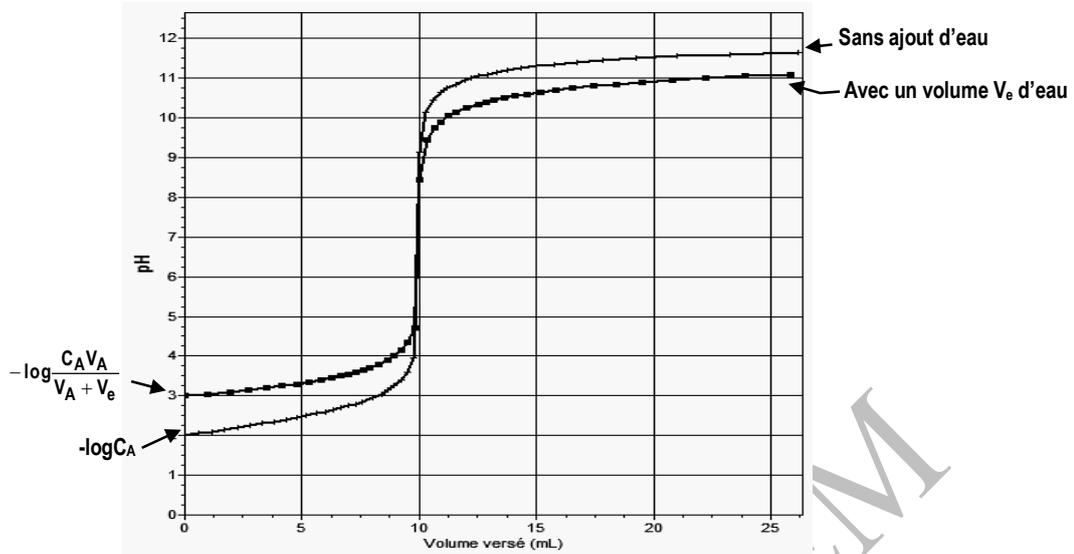
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e + \log[\text{OH}^-]$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-] = \text{p}K_e + \log\left(\frac{C_B V_B - C_B V_{B_e}}{V_A + V_B}\right)$$

4. Effet de la dilution :

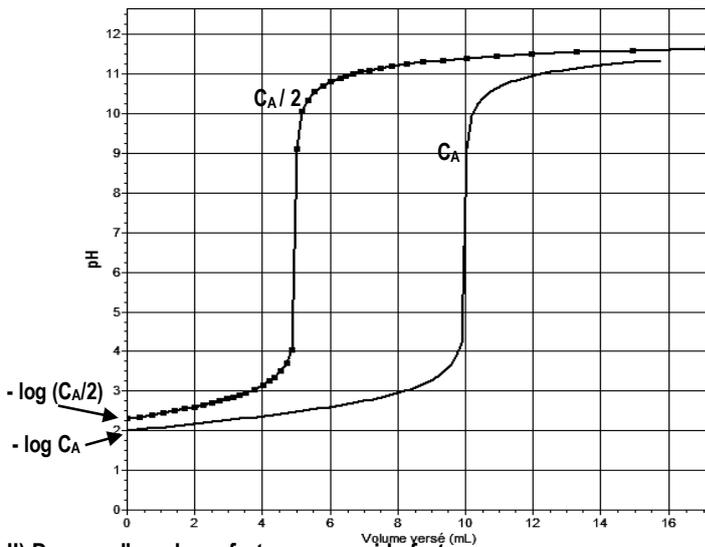
a) Dilution gardant V_{Be} constant

On verse un volume V_e d'eau dans le bécher avant d'effectuer le dosage pour assurer une bonne immersion de la sonde pH-métrique



- La quantité de matière d'acide dans le bécher ne varie pas $\Rightarrow C_A'V_A' = C_A V_A = C_B V_{Be} \Rightarrow V_{Be}$ ne varie pas
- Le pH à l'équivalence reste égal à 7 .
- La limite de la courbe reste la même, puisque après l'équivalence, le pH est imposé par la base qui est la même.

a) Dilution modifiant la valeur de V_{Be}



Si l'acide est trop concentré et qu'on dose avec la même base, V_{Be} serait trop grand

\Rightarrow inconvénients :

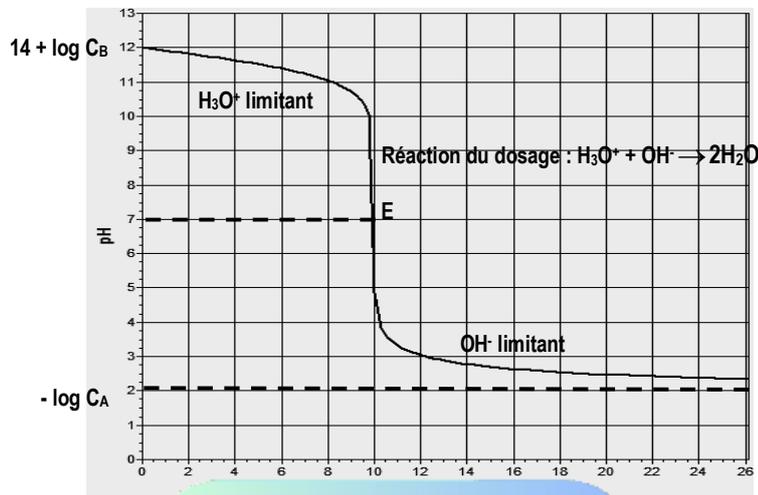
- gaspillage de la solution dosante .
- perte de temps.

Dans ce cas on peut diluer l'acide dans une fiole jaugée, on en extrait un même volume V_A et on dose avec la même base.

Si $C_A' = C_A/n \Rightarrow C_A'V_A = C_B V_{Be}'$

$$\Rightarrow V_{Be}' = \frac{C_A' V_A}{C_B} = \frac{C_A V_A}{nC_B} = \frac{V_{Be}}{n}$$

II) Dosage d'une base forte par un acide fort :



Avant l'équivalence :

$$\text{Le pH est imposé par les OH}^- \text{ en excès : } \text{pH} = \text{pK}_e + \log \left(\frac{C_B V_B - C_B V_{Be}}{V_A + V_B} \right) \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_e + \log \left(\frac{C_A V_{Ae} - C_A V_A}{V_A + V_B} \right)$$

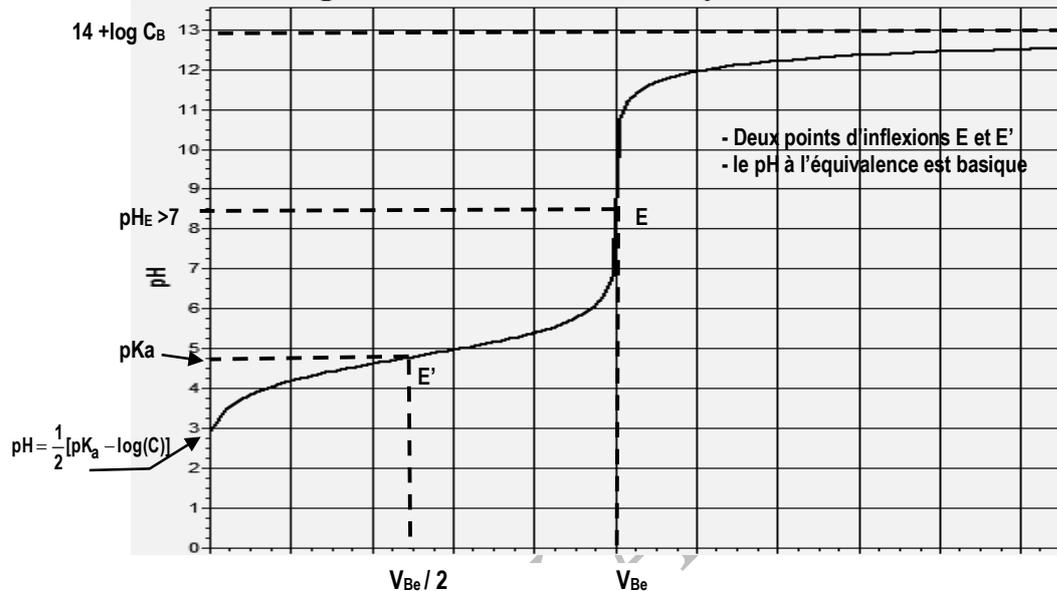
Après l'équivalence :

Le pH est imposé par les H_3O^+ en excès :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{C_A V_A - C_A V_{Ae}}{V_A + V_B} \right)$$

III) Dosage d'un acide faible AH par une base forte (NaOH) :

1. **Allure de la courbe et points particuliers**



2. **Réaction du dosage :** $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

3. **Caractère et nature de la solution à l'équivalence :**

A l'équivalence pratiquement tous les AH ont été transformés en A^- ; les ions présents en quantités non négligeables sont donc Na^+ (inertes) et A^- (base faible), il s'établit donc l'équilibre : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{AH} \Rightarrow [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, la solution à l'équivalence est donc basique et le pH est donc imposé par les ions A^- qui est une base faible :

$$\Rightarrow \text{pH}_E = \frac{1}{2} [\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log [\text{A}^-]_{\text{equiv}}] \quad \text{avec} \quad [\text{A}^-]_{\text{equiv}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{Be}}$$

A l'équivalence, on a $[\text{A}^-] = [\text{Na}^+]$ et la solution est une solution de sel (Na^+ , A^-).

4. **Demi-équivalence:**

$$\text{A la demi-équivalence : } V_B = \frac{V_{Be}}{2} \Rightarrow n_{\text{A}^-} = n_{\text{OH}^-} = C_B V_B = \frac{C_B V_{Be}}{2} \quad \text{et} \quad n_{\text{AH}} = C_A V_A - C_B V_B = C_B V_{Be} - \frac{C_B V_{Be}}{2} = \frac{C_B V_{Be}}{2}$$

Conclusion : à la demi-équivalence on a $n_{\text{A}^-} = n_{\text{AH}}$ et donc $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ et comme $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et finalement

on a **pH = pKa**

5. **pH avant l'équivalence:**

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow \log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\Leftrightarrow \text{pKa} = -\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{or} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [\text{AH}] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$



$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} : \text{ pour } V_B = \frac{V_{Be}}{2} \text{ on a } \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = \frac{\frac{C_B V_{Be}}{2}}{C_A V_A - \frac{C_B V_{Be}}{2}}$$

$$\text{de plus } C_A V_A = C_B V_{Be} \Leftrightarrow \frac{\frac{C_B V_{Be}}{2}}{C_A V_A - \frac{C_B V_{Be}}{2}} = 1 \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

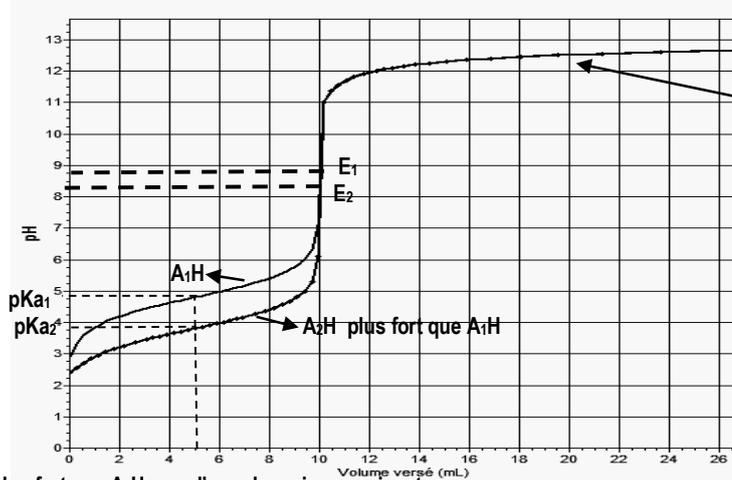
6. Effet de la dilution:

Si on ajoute un volume V_e d'eau avant de faire le dosage :

- Le pH initial devient égale à $\text{pH}_i = \frac{1}{2} \left[\text{pK}_a - \log \left(\frac{C_a V_a}{V_a + V_e} \right) \right]$
- A l'équivalence, on a une solution basique donc le pH à l'équivalence diminue sous l'effet d'une dilution et devient égal à $\text{pH}_{eq} = \frac{1}{2} \left[\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log \left(\frac{C_a V_a}{V_a + V_e + V_{eq}} \right) \right]$

7. Comparaison de la force de deux acides à partir des courbes de dosage

Deux acides A_1H et A_2H de même concentration sont dosés dans les mêmes conditions par une même base :



Les deux courbes sont confondues car après l'équivalence, le pH est imposé par la base qui est la même :

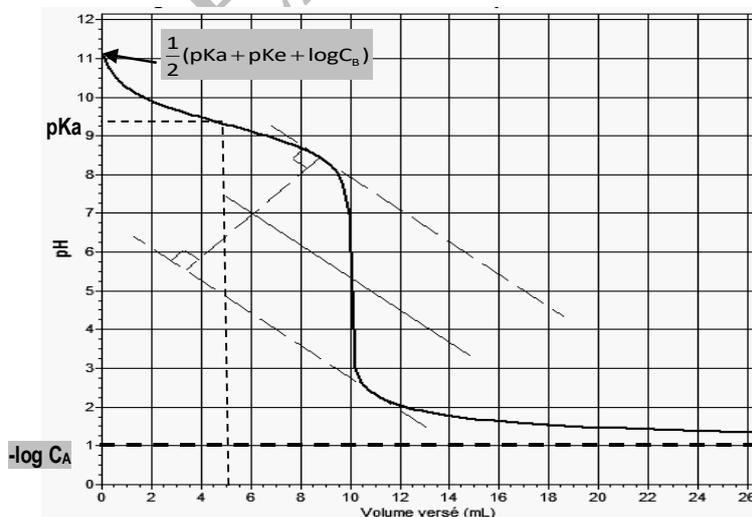
$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log \left(\frac{C_B V_B - C_B V_{Be}}{V_A + V_B} \right)$$

A_1H est plus fort que A_2H pour l'une des raisons suivantes :

- $\text{pK}_a_2 < \text{pK}_a_1$
- $\text{pH}_{i(A_2H)} < \text{pH}_{i(A_1H)}$: à concentrations égales l'acide le plus fort est celui ayant le pH le plus faible.
- A l'équivalence on a une solution de la base conjuguée de l'acide ; or à concentration égale la base la plus forte a le pH le plus élevé (A_1^- plus forte que A_2^-) et à la base la plus forte correspond l'acide le plus faible : A_2H plus fort que A_1H

IV) Dosage d'une base faible B par un acide fort (HCl) :

1. Allure de la courbe et points particuliers



2. **Réaction du dosage :** $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$

3. **Caractère et nature de la solution à l'équivalence :**

A l'équivalence pratiquement tous les B ont été transformés en BH^+ ; les ions présents en quantités non négligeables sont donc Cl^- (inertes) et BH^+ (acide faible), il s'établit donc l'équilibre : $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$

$\Rightarrow [H_3O^+] > [OH^-]$, la solution à l'équivalence est donc acide et le pH est donc imposé par BH^+ qui est un acide faible :

$$\Rightarrow \text{avec } pH_E = \frac{1}{2} [pK_a - \log[BH^+]_E] \quad \text{avec } [BH^+]_E = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}}$$

A l'équivalence, on a $[BH^+] = [Cl^-]$ et la solution est une solution de sel (BH^+ , Cl^-).

4. **Demi-équivalence:**

$$\text{A la demi-équivalence : } V_A = \frac{V_{AE}}{2} \Rightarrow n_{BH^+} = n_{H_3O^+} = C_A V_A = \frac{C_A V_{AE}}{2} \quad \text{et } n_B = C_B V_B - C_A V_A = C_A V_{AE} - \frac{C_A V_{AE}}{2} = \frac{C_A V_{AE}}{2}$$

Conclusion : à la demi-équivalence on a $n_{BH^+} = n_B$ et donc $[BH^+] = [B]$ et comme $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$ $\Rightarrow K_a = [H_3O^+]$ et

finalement on a **pH = pKa**

IV) solution tampon :

Définition :

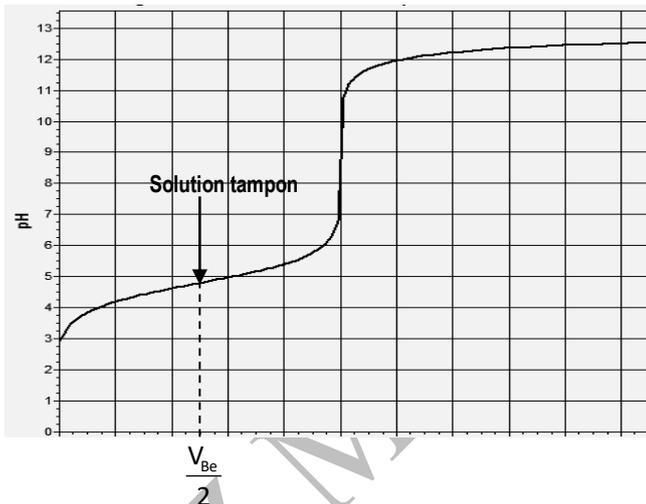
Une solution tampon est une solution d'acide faible et de sa base conjuguée ou de base faible et de son acide conjugué telle que $pH = pK_a$

Propriété :

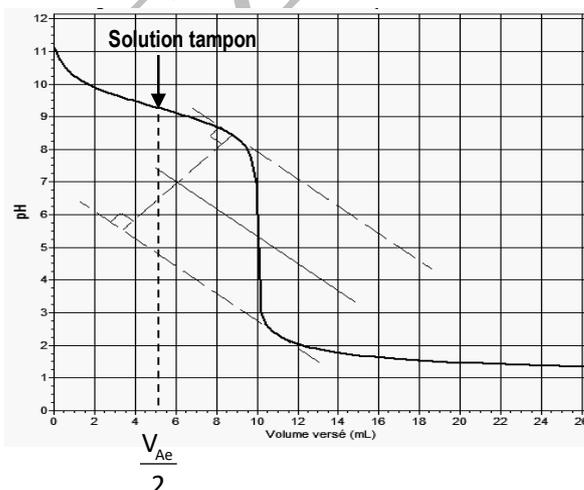
Son pH varie peu sous l'effet d'une addition modérée d'acide, de base ou d'eau.

obtention :

- Acide faible + base forte à la demi-équivalence :



- Base faible + acide fort forte à la demi-équivalence :



Intérêt :

Les solutions tampons présentent l'intérêt d'avoir un pH stable par rapport aux faibles perturbations du milieu extérieur. Elles sont par exemple utilisées pour l'étalonnage des pH-mètre.

