

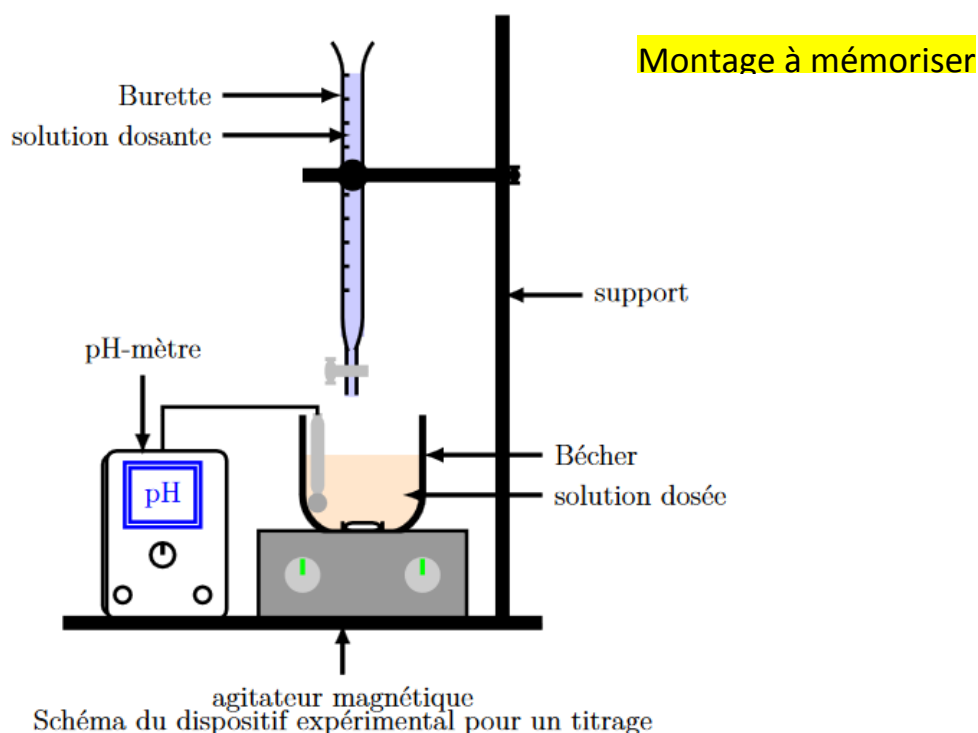
Professeur	Bahloul Khalid (+212) 622-17-65-52
Chapitre	Dosage acido basique (l'essentiel du cours + applications)
Niveaux	Bac français / 1 ^{ère} et 2 ^{ème} Bac International SM



Joannes Nicolaus Brønsted est un chimiste danois né le 22 février 1879 à Varde au Danemark, et mort le 17 décembre 1947 à Copenhague. Il est connu pour ses travaux sur la réaction chimique, et la formulation en 1923 de la théorie de Brønsted-Lowry des acides qui étend la théorie d'Arrhenius

1- C'est quoi un titrage ?

C'est une opération chimique, qui consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique, appelée dosée (titrée), en utilisant une autre espèce chimique appelée titrante.



On considère que la solution dosée est une base AH, et la solution dosante est (Na⁺, OH⁻), l'équation de réaction entre l'acide et la base est :

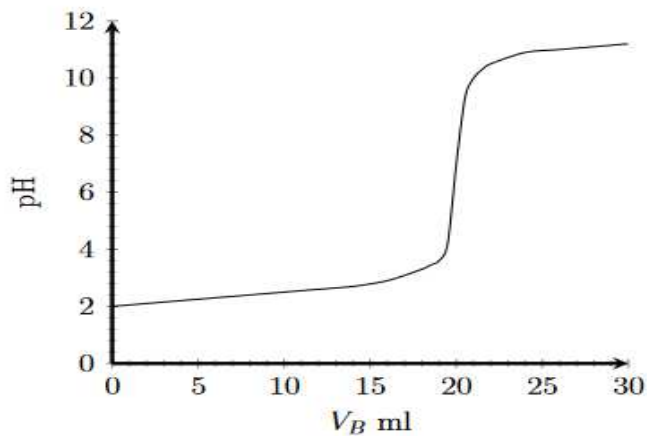


2- Les caractéristiques du dosage :

C'est une réaction chimique : **Totale, rapide et sélective.**

Avant l'équivalence, l'espèce chimique dosante est le limitant, après l'équivalence, c'est l'espèce chimique dosée et à l'équivalence les deux sont limitants

3- La courbe du titrage

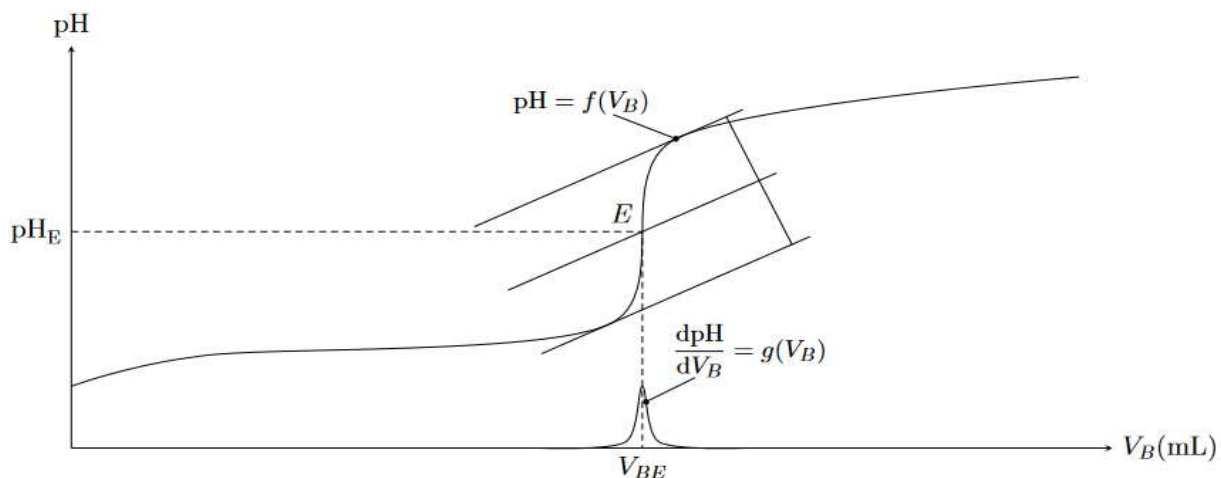


Lors du titrage pH-métrique, on mesure le pH à l'équilibre après chaque ajout du réactif titrant.

Ensuite on trace la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume versé V_B de la solution titrante

Le point appartenant à la courbe correspondant à l'équivalence est appelé : **point d'équivalence**, il est caractérisé par ses coordonnées $(V_{BE}; pH_E)$, l'abscisse du point d'équivalence, c'est-à-dire V_{Beq} , est l'abscisse de l'extremum de la courbe $\frac{dpH}{dV_B}$ en fonction de V_B .

Détermination du point d'équivalence



1- Méthode des tangentes

On trace deux tangentes à la courbe du titrage, parallèles et situées de part et d'autre du saut du pH, puis on trace la droite parallèle aux deux tangentes et située à égale distance, le point d'intersection de la courbe de titrage avec cette droite est le point E d'équivalence

2- méthode de la courbe dérivée

Si on peut tracer la fonction $g(V_B) = dpH / dV_B$, le volume d'équivalence est l'abscisse du maximum de cette courbe.

4- Relation d'équivalence

$AH_{(aq)}$	+	$HO_{(aq)}^-$	$\longrightarrow$	$A_{(aq)}^-$	+	$H_2O_{(l)}$
$C_A V_A$		$C_B V_B$		0		Excès
$C_A V_A - x$		$C_B V_B - x$		x		Excès
$C_A V_A - x_f$		$C_B V_B - x_f$		x_f		Excès

À l'équivalence on a : $C_B V_{BE} = C_A V_A \iff$

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

Attention: la relation d'équivalence doit tenir compte des coefficients stœchiométriques des réactifs et produits (dans ce cas sont tous =1) sinon on divise chaque terme dans $C_B V_{BE} = C_A V_A$ par ses coefficients stœchiométriques.

5- Choix de l'indicateur coloré

L'indicateur coloré correspondant est celui dont sa zone de virage contient PH_E

6- Application

Exercice 1

Le lait contient un acide lactique noté AH dont la base conjuguée est l'ion lactate A^- .

On introduit dans un bécher $V_A = 20,0$ mL de lait, de concentration c_A inconnue, et on lui ajoute 100 mL d'eau et quelques gouttes de phénolphthaléine, dont la zone de virage est 8,2-9,8, incolore à pH inférieur, rose à pH supérieur.

On introduit dans la burette une solution de soude, hydroxyde de sodium

$(Na_{(aq)}^+, HO_{(aq)}^-)$ de concentration $c_B = 0,050 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

On laisse s'écouler doucement la solution de soude dans le bécher et on repère le changement de couleur pour un volume versé

$$V_B = 9,3 \text{ mL}$$

a. Écrire la réaction de titrage.

b. Le pH à l'équivalence vaut 8,5. En déduire la valeur de c_A

c. La masse molaire de l'acide lactique vaut

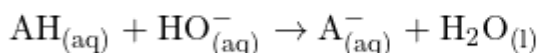
$$M_A = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En déduire la concentration massique C_m de l'acide lactique dans le lait.

d. 1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Le lait est « frais » si son acidité est inférieure à 18 degrés Dornic. Conclure sur le lait dosé.

Correction

a. La réaction de titrage s'écrit



b. Le pH à l'équivalence est dans la zone de virage de la phénolphtaléine, donc

$$V_e = 9,3 \text{ mL}$$

Or à l'équivalence

$$c_A V_A = c_B V_e \text{ donc}$$

$$c_A = c_B \frac{V_e}{V_A} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. On en déduit

$$C_m = c_A \cdot M_A = 2,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

d. Cette concentration correspond à 22 degrés Dornic, valeur supérieure à 18. Le lait n'est donc pas frais.

Exercice 2

On mélange un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) de concentration molaire C_A ayant un pH_A avec un volume V_B d'une solution d'hydrogène de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$) de concentration molaire C_B ayant un pH_B .

1) Réaliser le bilan de matière des ions hydronium et hydroxyde.

2) Calculer leur concentration molaire dans la solution après la réaction de neutralisation.

Montrer que celui-ci est :

- $pH = 7$, dans le cas d'une réaction totale et stœchiométrique.
- $pH = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution acide.
- $pH = 14 + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution Basique.
- En déduire le pH de la solution obtenue.

On donne :

- $V_A = 200 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.
- $V_A = 800 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 500 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.
- $V_A = 300 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.3$.

3) Calculer la concentration molaire des ions sodium et des ions chlorure qui sont resté dans la solution des trois cas.

Correction

1) Bilan de matière des ions hydronium et hydroxyde :

Etat du système	H_3O^+	$+ OH^-$	$\rightarrow$	$2H_2O$
Avancement		$n_{H_3O^+}$	n_{OH^-}	n_{H_2O}
Etat initial		n_A	n_B	Excès
Etat intermédiaire	x	$n_A - x$	$n_B - x$	Excès
Etat final	x_{max}	$n_A - x_{max}$	$n_B - x_{max}$	Excès

$$\begin{aligned} n_B - x_{max} &= 0 \\ \Rightarrow x_{max} &= n_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_A - x_{max} &= 0 \\
 \Rightarrow x_{max} &= n_A \\
 \Rightarrow n_B &= n_A
 \end{aligned}$$

2) Calcul de la concentration molaire de la solution après neutralisation :

- $V_A = 200 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.

$$\begin{aligned}
 n_A &= C_A V_A \\
 &= 10^{-pH_A} V_A \\
 &= 10^{-2} \times 200 \cdot 10^{-3} \\
 &= 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_B &= C_B V_B \\
 &= 10^{-pH_B} V_B \text{ avec } C_B \\
 &= [OH^-] \\
 &= \frac{K_e}{10^{-pH_B}} \\
 &= 10^{14+pH_B} \\
 \Rightarrow n_B &= 10^{-14+pH_B} V_B \\
 &= 10^{-14+12.0} \times 200 \cdot 10^{-3} \\
 &= 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 \Rightarrow \frac{n_A}{1} &= \frac{n_B}{1}
 \end{aligned}$$

La réaction est totale.

La solution est neutre et $pH = 7$

- $V_A = 800 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 500 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.

$$\begin{aligned}
 n_A &= C_A V_A \\
 &= 10^{-pH_A} V_A \\
 &= 10^{-2} \times 800 \cdot 10^{-3} \\
 &= 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_B &= 10^{-14+pH_B} V_B \\
 &= 10^{-14+12.0} \times 500 \cdot 10^{-3} \\
 &= 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$\frac{n_A}{1} > \frac{n_B}{1}$, l'acide HCl est en excès, la base $NaOH$ est le réactif limitant

$$\begin{aligned}
[H_3O^+] &= \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \\
\Rightarrow pH &= -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A V_B} \\
&= -\log \frac{8.0 \cdot 10^{-3} - 5.0 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}} \\
\Rightarrow pH &= 2.6
\end{aligned}$$

- $V_A = 300 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.3$.

$$\begin{aligned}
n_A &= C_A V_A \\
&= 10^{-pH_A} V_A \\
&= 10^{-2} \times 300 \cdot 10^{-3} \\
&= 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_B &= C_B V_B \\
&= 10^{-14+pH_B} V_B \\
&= 10^{-14+12.3} \times 200 \cdot 10^{-3} \\
&= 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}
\end{aligned}$$

$\frac{n_B}{1} > \frac{n_A}{1}$, la base $NaOH$ est en excès, l'acide est le réactif limitant

$$\begin{aligned}
[OH^-] &= \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \\
\Rightarrow pH &= 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A V_B} \\
&= 14 + \log \frac{6.0 \cdot 10^{-3} - 3.0 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \\
\Rightarrow pH &= 11.3
\end{aligned}$$

3) Calcule de la concentration molaire des ions sodium et des ions chlorure en solution dans trois cas.

- $V_A = 200 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.

$$\begin{aligned}
 [Cl^-] &= \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-2} \times 200 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Cl^-] &= 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Na^+] &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+12} \times 200 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Na^+] &= 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

- $V_A = 800 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 500 \text{ mL}$, $pH_B = 12.0$.

$$\begin{aligned}
 [Cl^-] &= \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-2} \times 800 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Cl^-] &= 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Na^+] &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+12} \times 500 \cdot 10^{-3}}{800 \cdot 10^{-3} + 500 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Na^+] &= 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

- $V_A = 300 \text{ mL}$, $pH_A = 2.0$ et $V_B = 200 \text{ mL}$, $pH_B = 12.3$.

$$\begin{aligned}
 [Cl^-] &= \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-pH_A} V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-2.0} \times 300 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Cl^-] &= 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Na^+] &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+pH_B} V_B}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{10^{-14+12.3} \times 200 \cdot 10^{-3}}{300 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3}} \\
 \Rightarrow [Na^+] &= 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}
 \end{aligned}$$

Exercice 3

Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium, $NaOH_s$, (soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits on lit :

- Densité $d = 1.2$ (masse volumique $\rho = 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- Contient 20% en masse de soude.

1) Montrer que la concentration molaire C de la solution commerciale est voisine de $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

2) Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1 L de solution diluée de concentration molaire $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$?

Les solutions de soude sont des solutions de base forte.

3) a) Rappeler la définition d'une base forte.

Pour vérifier sa concentration, on dose 5 mL de la solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

4) a) Écrire l'équation bilan de la réaction.

b) Pour obtenir l'équivalence, on doit verser **15 mL** de la solution d'acide chlorhydrique.

Calculer la concentration de la solution diluée.

Retrouve-t-on la valeur souhaitée ?

Correction

1) Montrons que la concentration C est voisine de $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned} C &= \frac{m}{MV} \\ &= \frac{20\% m_S}{MV} \\ &= \frac{20\% \rho V}{MV} \\ &= \frac{20\% \rho}{M} \\ \Rightarrow C &= \frac{0.20 \times 1000 \times 1.2}{40} \\ \Rightarrow C &= 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2) Volume de la solution commerciale à prélever.

Au cours de la dilution le nombre de la base, le nombre de moles de la base reste constant :

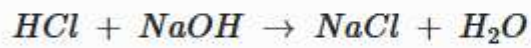
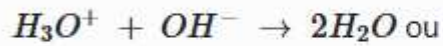
$$\begin{aligned} n_B &= CV_0 \\ &= CV \\ \Rightarrow V_0 &= \frac{CV}{C} \\ &= \frac{3 \cdot 10^{-2}}{C} \\ \Rightarrow V_0 &= 5 \text{ mL} \end{aligned}$$

3) a) Une base est une espèce chimique susceptible de capter au moins un proton

b) Calcule du pH de la solution diluée

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log 3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow pH = 12.5$$

4) a) Équation de la réaction :



b) Calcule de la concentration de la solution diluée :

$$\Rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \times 15}{5}$$

$$n_B = n_A \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A \Rightarrow C_B = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On retrouve bien la valeur souhaitée