

XI. DOSAGES

1. Réaction

Elle doit être totale, instantanée et spécifique de l'espèce dosée.

Exemples : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (acide fort / base forte ou l'inverse)

$\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ (acide faible / base forte)

$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (base faible / acide fort)

On pourra vérifier que la constante de réaction K est supérieur à 10^4 , c'est-à-dire totale.

2. Equivalence

Tableau d'avancement type avec comme exemple : dosage acide fort / base forte :

Equation du dosage	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Quantités apportées à l'équivalence	$n_{\text{versé B}}$		$n_{\text{i A}}$		—
Equivalence	$n_{\text{versé B}} - x_{\text{éq}}$		$n_{\text{i A}} - x_{\text{éq}}$		—

Relation de l'équivalence : $n_{\text{versé B}} - x_{\text{éq}} = 0$ et $n_{\text{i A}} - x_{\text{éq}} = 0$ donc $x_{\text{éq}} = n_{\text{versé B}} = n_{\text{i A}}$

Ainsi $n_{\text{versé B}} = n_{\text{i A}}$ implique $C_B V_{\text{BE}} = C_A V_A$

avec V_{BE} le volume de base versé à l'équivalence.

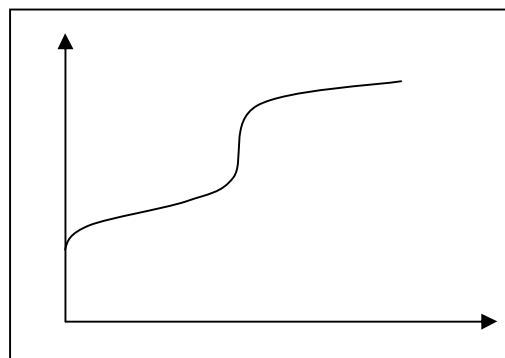
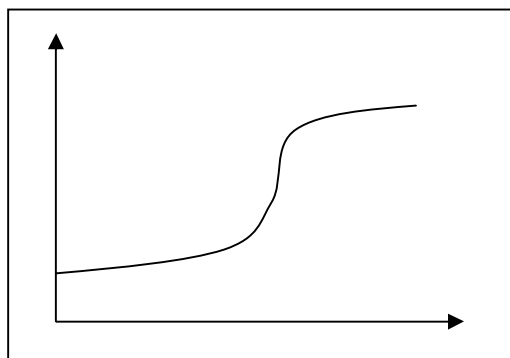
Définition : A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

Détermination : Par la méthode des tangentes (fiche méthode dans le livre) on détermine les coordonnées du point d'équivalence et on relève V_E en mL et pH_E .

3. Courbes caractéristiques de dosages pHmétriques

Dosage acide fort / base forte noté AF / BF

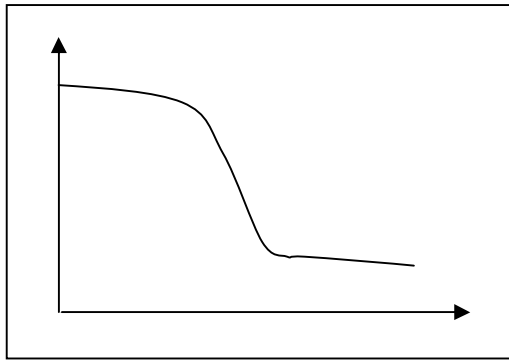
Dosage acide faible / base forte noté Af / BF



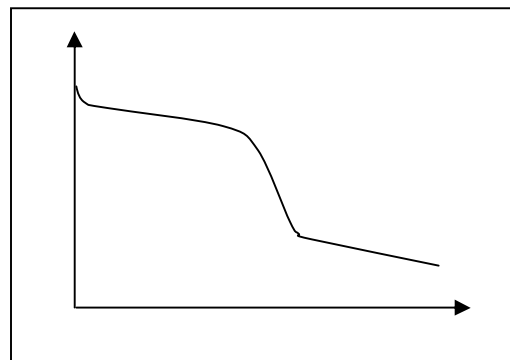
Comparaisons :

- Le saut de pH à l'équivalence est plus important dans le cas AF / BF que dans le cas Af / BF.
- pH_E initial est moins élevé sur le dosage AF / BF que sur Af / BF.
- Début caractéristique : linéaire pour AF / BF incurvé pour Af / BF.
- $\text{pH}_E = 7$ pour un dosage AF / BF car il y a production d'eau donc solution neutre.
- $\text{pH}_E > 7$ pour un dosage Af / BF car il y a production de la base conjuguée de l'acide : A^- .
- A la demi-équivalence, lors du dosage Af / BF l'acide et la base sont en même quantité, le pH varie peu, courbe assez « plate ».

Dosage base forte / acide fort noté BF / AF



Dosage base faible / acide fort noté Bf / AF

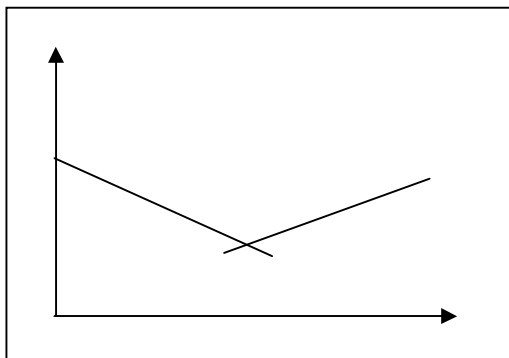


Comparaisons :

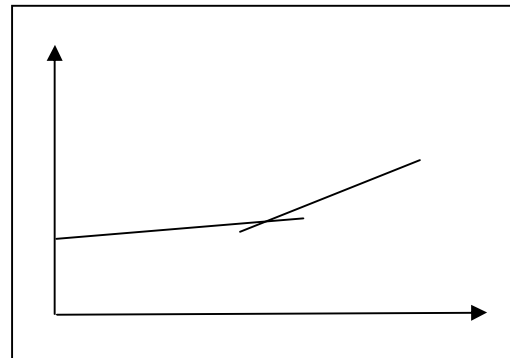
- Le saut de pH à l'équivalence est plus important dans le cas BF / AF que dans le cas Bf / AF.
- pH initial est plus élevé sur le dosage BF / AF que sur Bf / AF.
- Début caractéristique : linéaire pour BF / AF incurvé pour Bf / AF.
- $\text{pH}_E = 7$ pour un dosage BF / AF car il y a production d'eau donc solution neutre.
- $\text{pH}_E < 7$ pour un dosage Bf / AF car il y a production de l'acide conjugué de la base : BH^+ .
- A la demi-équivalence, lors du dosage Bf / AF l'acide et la base sont en même quantité, le pH varie peu, courbe assez « plate ».

4. Courbes caractéristiques de dosages conductimétriques

Dosage acide fort / base forte noté AF / BF



Dosage acide faible / base forte noté Af / BF



- Tracer deux demi-droites en utilisant les points assez éloignés de l'équivalence (fiche méthode dans le livre)
- Le point d'intersection de ces deux droites est le point d'équivalence.
- On lit en ordonnées la conductivité de la solution, dans le cas du dosage Af/BF elle progresse jusqu'à l'équivalence puisque les espèces ioniques apparaissent alors que dans le cas du dosage AF/BF, les ions H_3O^+ disparaissent (au profit de l'eau) la conductivité diminue jusqu'à l'équivalence.

5. Indicateurs colorés : dosages colorométriques

Ils sont utilisés lors de dosages colorométriques. Ils changent de couleur à la goutte près. On relève alors l'équivalence du dosage.

Un indicateur coloré bien approprié doit avoir sa zone de virage qui encadre le pH de l'équivalence.

Les zones de virage des indicateurs colorés sont données dans un tableau p 114 du livre.

6. Remarque : La demi-équivalence

A la demi-équivalence $x = x_{\text{eq}}/2$, la moitié de l'espèce dosée a été consommée et il est apparu autant de son espèce conjuguée.

Dans la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ on a ici $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 1$ et donc le log égal à 0, si bien que

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_A}$$

On peut ainsi déterminer le pK_A d'un couple acide base lorsqu'on le dose en déterminant l'ordonnée du point d'abscisse $V_E/2$. A cet endroit sur la courbe, il y a peu de variation du pH alors qu'on ajoute une base forte, c'est donc une **solution tampon**.

