

CHAPITRE III : Etude expérimentale des titrages acido-basiques

TD : Dosages de mélanges d'acides, de polyacides ou polybases

Problème 1 : Dosage d'un mélange de deux acides faibles

On considère un mélange équimolaire à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ de deux acides faibles A_1H et A_2H de constantes d'acidité $pK_{a1} = 3,0$ et $pK_{a2} = 7,0$.

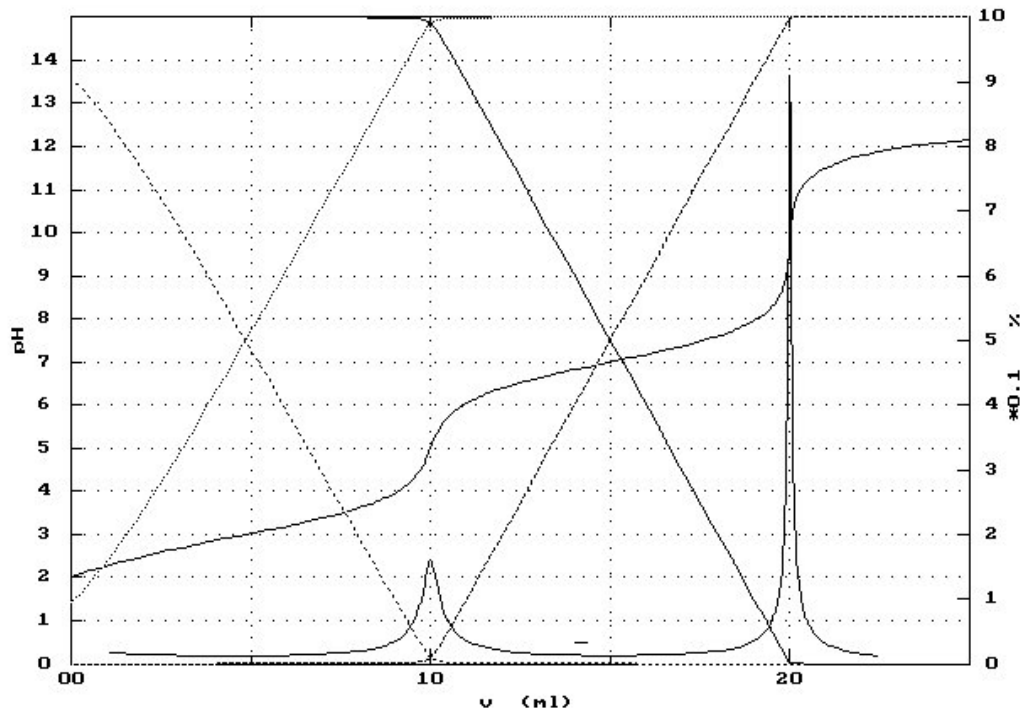
La prise d'essai de ce mélange est $V_a = 10,0 \text{ mL}$.

On le dose par de la soude $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne la courbe de dosage simulée, la courbe dérivée et l'évolution des pourcentages des espèces A_1H , A_1^- et A_2H , A_2^- dans la solution.

Questions :

- a) Commencer par attribuer chaque courbe de pourcentage à l'espèce qui lui correspond.



- b) *En déduire que ces deux acides sont titrés séparément ; donner les points équivalents et expliquer quelles sont les réactions qui ont lieu dans chaque partie du dosage.*
- c) *Calculer les constantes d'équilibres des réactions de dosages. Quelle condition peut-on donner pour que ces deux réactions n'aient pas lieu simultanément ?*
- d) *Quel est le pH aux points suivants :*
 $V_b = 0 ; 5,0 ; 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0 \text{ mL}$
(on lira le pH sur la courbe puis on le retrouvera par le calcul)
Peut-on déterminer les pKa de ces deux acides par lecture sur la courbe ?

On définit généralement un critère de séparation des deux dosages autrement qu'en comparant les deux constantes d'équilibres : on souhaite que plus de 99% du premier acide aient réagit et moins de 1% du deuxième à la première équivalence.

- e) *Quelle condition cela implique-t-il pour ΔpK_a ?*

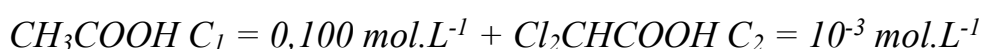
Remarque finale : au-delà de ce critère de séparation, il est bien évident qu'on ne peut doser séparément que des acides de concentration voisines ; sinon c'est l'acide le plus concentré qui pourra être dosé avec une bonne précision par une solution de soude de concentration proche de celle de cet acide.

L'influence du 2nd acide en quantité faible faussera un peu le dosage, mais on ne pourra pas le doser :

- f) *En utilisant un logiciel de simulation de dosage, comparer la courbe de dosage pH-métrique de l'acide éthanoïque par de la soude :*

$$C_a = C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$$

à celle du mélange suivant :



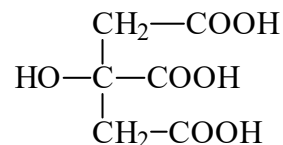
Problème 2 : Dosage de l'acide citrique

Remarque expérimentale :

C'est l'acide qui est contenu dans la limonade.

La législation limite à 3g.L^{-1} soit $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la teneur en acide citrique de cette boisson.

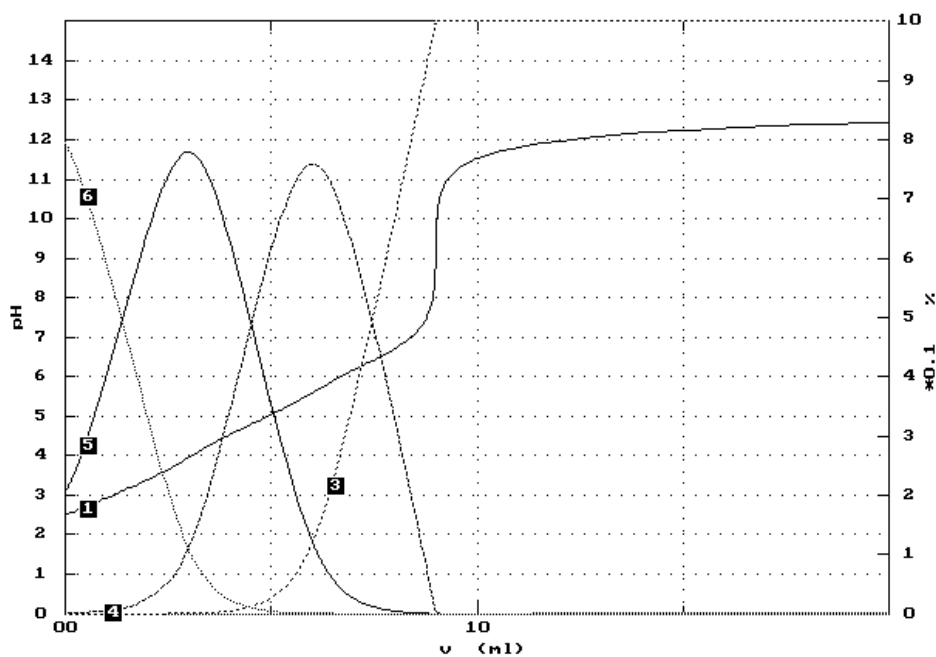
Pour réaliser ce dosage il faudra d'abord dégazer la limonade pour éliminer le dioxyde de carbone qu'elle contient. On pourra ensuite doser par de la soude titrée environ décimolaire, une prise d'essai de 20 mL de limonade.



Couples acido-basiques de l'acide citrique :

$\text{AH}_4/\text{AH}_3^-$ $\text{pK}_1=3,1$; $\text{AH}_3^-/\text{AH}_2^{2-}$ $\text{pK}_2=4,8$; $\text{AH}_2^{2-}/\text{AH}^{3-}$ $\text{pK}_3=6,4$; $\text{AH}^{3-}/\text{A}^{4-}$ $\text{pK}_4=16,0$

On simule le dosage de l'acide citrique AH_4 $C_a=0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ $V_a=20 \text{ mL}$ par de la soude titrée à $C_b=0,100 \text{ mol.L}^{-1}$: on trace la courbe de dosage pH-métrique (1) et l'évolution des pourcentages des espèces AH_4 (6), AH_3^- (5), AH_2^{2-} (4), AH^{3-} (3)



Questions :

- Combien de sauts de pH observe-t-on ? Correspondent-ils à des points d'équivalence ?
- Quel indicateur coloré peut-on proposer pour réaliser ce dosage ?
- Ecrire les équations des réactions de dosage correspondantes et calculer leurs constantes d'équilibres. Quel est le pH à l'équivalence qui correspond au saut de pH observé ?
- En utilisant les courbes de répartition des espèces montrer qu'on retrouve les valeurs des mélanges tampons $\text{pH} = \text{pK}_a$ ou des mélanges amphotères $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_i + \text{pK}_{i+1})$
- Pourquoi A^{4-} n'existe-t-il pas en solution ?

Problème 3 : Dosage de l'acide phosphorique

Remarque expérimentale : c'est l'acide qui est contenu dans le coca-cola ; la législation limite à $0,6\text{g.L}^{-1}$ soit $6.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ la teneur en H_3PO_4 de cette boisson.

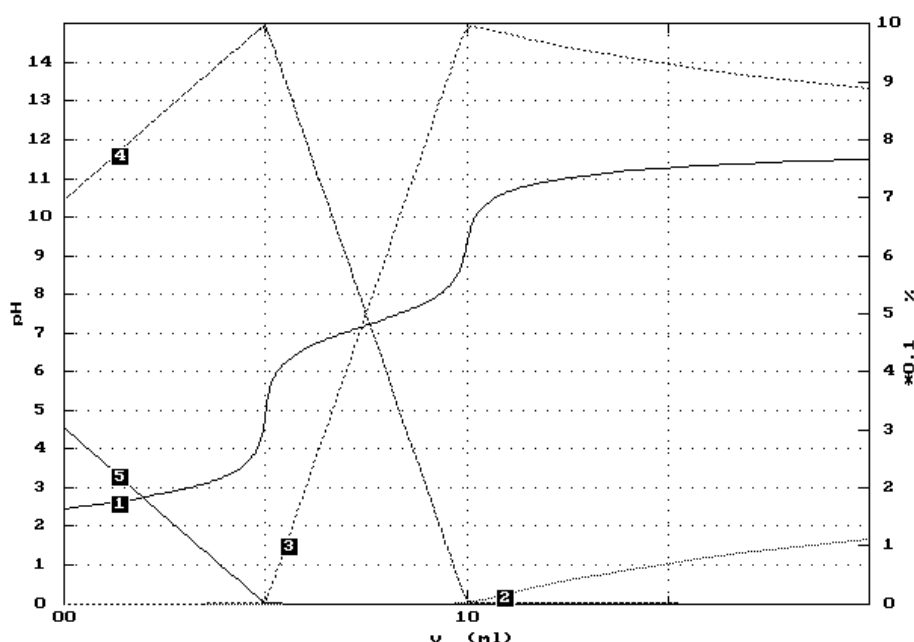
Pour réaliser ce dosage en TP il faudra d'abord dégazer le coca-cola pour éliminer le dioxyde de carbone qu'il contient car celui-ci a aussi des propriétés acido-basiques.

On pourra ensuite doser une prise d'essai de 10 mL par de la soude titrée environ centimolaire.

Couples acido-basiques de l'acide phosphorique :

$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $pK_1=2,1$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $pK_2=7,2$; $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $pK_3=12,4$

On simule le dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 $C_a=0,005\text{ mol.L}^{-1}$ $V_a=10\text{ mL}$ par de la soude titrée à $C_b=0,010\text{ mol.L}^{-1}$. On trace la courbe de dosage pH-métrique (1) et l'évolution des pourcentages des espèces H_3PO_4 (5), H_2PO_4^- (4), HPO_4^{2-} (3), PO_4^{3-} (2).



Questions :

- Combien de sauts de pH observe-t-on ? Correspondent-ils à des points d'équivalence ?
- Ecrire les équations des réactions de dosage correspondantes et calculer leurs constantes d'équilibres.
- Quel est le pH à la première demi-équivalence ? Que peut-on en déduire quand-à la dissociation de l'acide au départ ?
- Quel est le pH à la première équivalence ? à la seconde demi-équivalence ?
- Pourquoi n'observe-t-on pas de troisième saut de pH ? Ecrire l'équilibre qui explique l'évolution du pH au delà de la seconde équivalence.

Problème 4 : Etude des tampons préparés à partir d'un ampholyte

Rappel :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base forte, ainsi que par dilution. On parle de pseudo-tampon lorsque l'un des deux critères n'est pas vérifié.

Exemple : une solution d'acide chlorhydrique est considéré comme un pseudo-tampon car son pH varie peu par ajout de base (partie plate d'une courbe de dosage) par contre il est très sensible à la dilution ($\text{pH} = \text{pC}$) (cf TP11 partie 2)

On étudie ici des solutions d'ampholytes (sur l'exemple des hydrogénotartrates et hydrogénocarbonates) ; nous allons montrer que certaines solutions d'ampholytes sont des vrais tampons alors que d'autres ne sont que des pseudo-tampons.

Données :

Acide tartrique : $\text{pK}_{a1} = 3,0$ et $\text{pK}_{a2} = 4,3$;

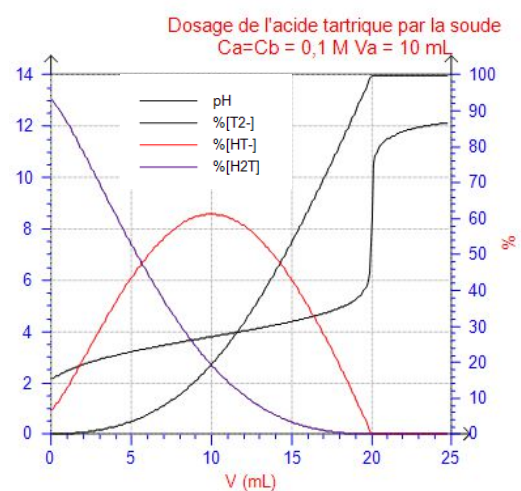
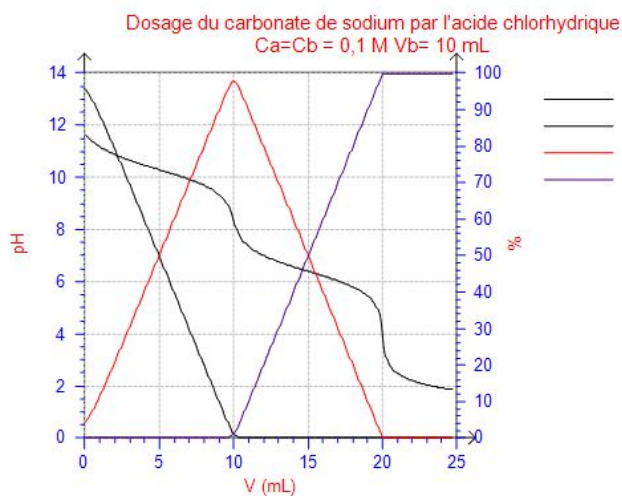
Dioxyde de carbone en solution aqueuse : $\text{pK}_{a1} = 6,4$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$

Questions :

- a) Etablir l'expression du pH d'une solution d'ampholyte AH^- . Justifier que le pH soit peu sensible à la dilution.

On donne les courbes de dosage simulées de l'acide tartrique par la soude et du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique.

- b) Justifier pourquoi une solution d'ions hydrogénotartrates est considérée comme un vrai tampon alors que la solution d'ions hydrogénocarbonates n'est qu'un pseudo-tampon.



Problème 5 : Dosage d'un mélange acide fort / acide faible

On dose 15,0 mL d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque de concentrations inconnues C_1 et C_2 par de la soude étalonnée :

$$C_b = 5,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On mesure le pH du mélange au cours de l'addition de soude en fonction du volume de soude versé. Les résultats obtenus sont les suivants :

La courbe $\text{pH} = f(V)$ est donnée : courbe 1.

V(mL)	0	2,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH	1,6	1,8	2,0	2,2	2,5	3,0	3,75	4,1	4,4
V(mL)	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0
pH	4,6	4,8	5,0	5,2	5,45	5,8	9,5	11,1	11,6

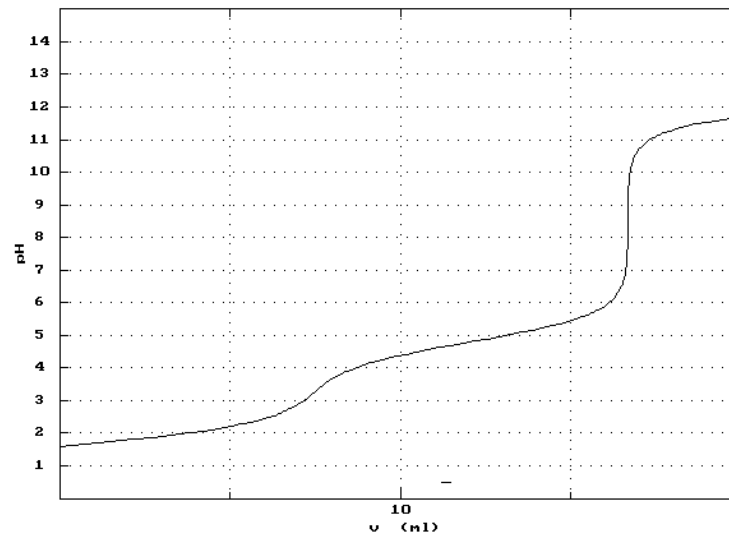
Questions :

- Ecrire les réactions ayant lieu dans chaque partie du dosage.*
- Quel est l'état du système pour chaque point équivalent ? En déduire le pH aux deux points équivalents en fonction des paramètres du problème, dans l'hypothèse où l'acide faible est initialement peu dissocié.*
- Qu'en est-il du pH à la seconde demi-équivalence ?*
- En déduire un critère pour que le saut de pH correspondant au dosage de l'acide fort soit visible.*
- Estimer C_1 et C_2 et commenter la précision de leur détermination.*
Vérifier les pH proposés aux questions précédentes.

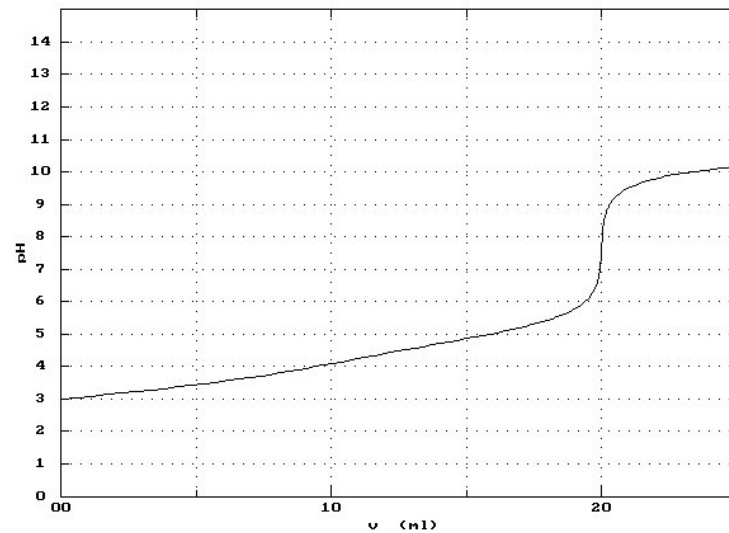
On s'intéresse maintenant au cas où l'acide faible est initialement déjà dissocié.

- Quelles sont les conditions à remplir pour être dans cette situation ?*
- Combien de saut de pH va-t-on observer ?*
- Analyser les courbes de dosages simulées N°2 et 3 données page suivante.*

Courbe 1 : HCl + CH₃COOH par NaOH : C₁ et C₂ à déterminer



Courbe 2 : HCl + CH₃COOH par NaOH : C₁ = C₂ = C_{NaOH} = 10⁻³ mol.L⁻¹



Courbe 3 : HCl + Cl₂CHCOOH (pKa = 1,7) : C₁ = C₂ = C_{NaOH} = 0,1 mol.L⁻¹

