

1. Le pH

1.1 Définition

Le pH (potentiel hydrogène) est une grandeur qui donne une information sur la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$. C'est une grandeur sans unité.

Le pH est lié à la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$ par la relation :

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ ou } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

1.2 La mesure du pH

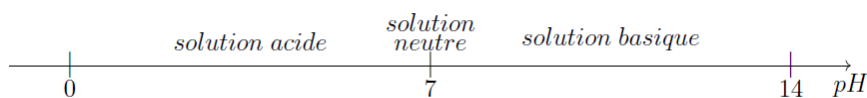
Le pH d'une solution se mesure à l'aide :

- d'un pH-mètre pour une mesure précise
- de papier pH pour une estimation grossière

1.3 L'échelle de pH

Le pH d'une solution est compris entre 0 et 14.

- Si $pH < 7$, la solution est acide.
- Si $pH = 7$, la solution est neutre.
- Si $pH > 7$, la solution est basique.



1.4 Le pH-mètre

Le pH-mètre mesure une différence de potentiel entre deux électrodes pour en déduire la valeur du pH.

Les électrodes sont :

- une électrode indicatrice dont le potentiel va varier avec le pH de la solution
- une électrode de référence dont le potentiel est indépendant du milieu dans lequel elle plonge.

Dans certains cas, ces deux électrodes sont associées en une seule que l'on appelle alors électrode combinée.

1.4.1 L'électrode indicatrice

L'électrode indicatrice (ou électrode de mesure) est une électrode de verre ; son potentiel E_i varie linéairement avec le pH de la solution :

$$E_i = \alpha + \beta \times pH$$

où α et β sont des constantes qui ne dépendent que de la nature de l'électrode et de la température.

La relation ci-dessus n'est valide que dans un intervalle de pH variant entre 0 et 12. Cela explique pourquoi les valeurs des pH des solutions très basiques lues en utilisant une électrode de ce type sont incorrectes. Une mesure correcte doit alors se faire en changeant le type d'électrode de verre.

Comme son nom l'indique, elle est constituée par un tube de verre se terminant par une " boule " remplie de liquide.

1.4.2 L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel. Son potentiel E_{ref} ne dépend que de la concentration en chlorure de potassium de la solution de remplissage :

$$E_{ref} = \gamma = \text{constante}$$

1.4.3 L'électrode combinée

L'électrode combinée est une électrode " double ", c'est à dire qu'elle réunit en un seul objet l'ensemble de l'électrode indicatrice en verre et de l'électrode de référence.

En général, l'électrode de référence est une électrode constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent et de chlorure de potassium.

L'électrode combinée est munie de deux fiches correspondant à la connexion des deux électrodes au pH-mètre.

2. Acides et bases

2.1 Définitions

• Un acide de Brönsted, noté AH, est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs proton H^+ . On peut donc écrire : $AH = A^- + H^+$

Un monoacide pourra céder un proton H^+ . Un polyacide pourra céder plusieurs protons H^+ .

Exemples :

- L'acide éthanóique CH_3COOH est un monoacide car il peut céder un proton H^+ .
- L'acide sulfurique H_2SO_4 est un polyacide car il peut céder deux protons H^+ .

• Une base de Brönsted, notée A^- est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs proton H^+ . On peut donc écrire : $A^- + H^+ = AH$

Une monobase pourra capter un proton H^+ . Une polybase pourra capter plusieurs protons H^+ .

Exemples :

- L'ammoniaque NH_3 est une monobase car elle peut capter un proton H^+ .
- L'ion carbonate CO_3^{2-} est une polybase car elle peut capter deux protons H^+ .

2.2 Couples acide/base

Les deux espèces chimiques AH et A^- sont dites conjuguées et forment un couple acide/base noté : AH/A^-

A ce couple acide/base est associé une demi-équation acido-basique notée : $AH = A^- + H^+$

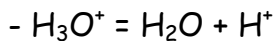
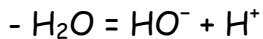
Exemple : Les deux espèces chimiques, acide éthanóique (CH_3COOH) et ion éthanóate (CH_3COO^-), forment un couple acide/base (CH_3COOH/CH_3COO^-).

La demi-équation acido-basique associée est : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$

2.3 Couples acide/base de l'eau

L'eau participe à deux couples acide/base dans lesquels elle joue soit le rôle d'acide soit le rôle de base. Ce sont les couples : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

Les demi-équations associées sont :



L'eau est un ampholyte, c'est une espèce amphotère. Il s'agit d'une espèce qui est un acide dans un couple et une base dans un autre couple.

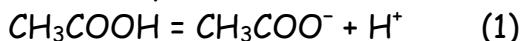
3. Réactions acide-base en solution aqueuse

3.1 Définition

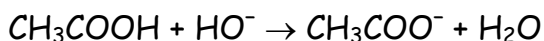
Une réaction acido-basique fait intervenir deux couples acide/base. L'acide d'un couple libère un proton H^+ pour le céder à la base de l'autre couple. C'est un transfert de proton H^+ .

Exemple : Réaction entre l'acide éthanóique (CH_3COOH) et l'ion hydroxyde (HO^-). Ces deux espèces appartiennent aux couples acide/base suivants : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

On a les demi-équations acide/base suivantes :



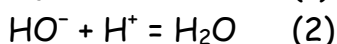
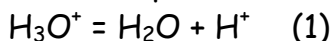
On additionne les demi-équations (1) et (2) et on obtient la réaction acide-base suivante :



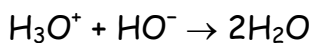
3.2 Cas particulier de l'eau

L'eau est à la fois un acide et une base qui intervient dans deux couples acide-base. Elle est acide dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et base dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

On a les demi-équations acide/base suivantes :



On additionne les demi-équations (1) et (2) et on obtient la réaction acide-base suivante :



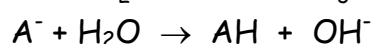
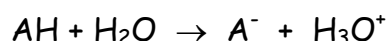
Cette réaction est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau. Elle est caractérisée à 25°C par une constante K_e appelée produit ionique de l'eau. Le produit ionique K_e est défini par la relation suivante :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

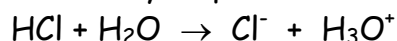
4. L'équilibre acido-basique

4.1 Acides forts et bases fortes

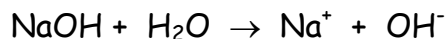
Les acides forts ou les bases fortes sont des acides ou des bases pour lesquels la réaction avec l'eau est totale.



Exemples : - L'acide chlorhydrique est un acide fort :

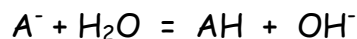
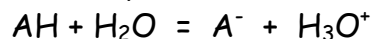


- La soude est une base forte :

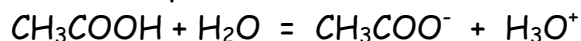


4.2 Acides faibles et bases faibles

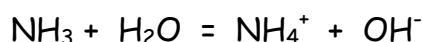
Les acides faibles ou les bases faibles sont des acides ou des bases pour lesquels la réaction avec l'eau n'est pas totale.



Exemples : - L'acide éthanoïque est un acide faible :

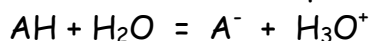


- L'ammoniac est une base faible :



4.3 La constante d'acidité

La constante d'acidité notée K_a est une constante qui caractérise la réaction de dissociation d'un acide faible AH dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La constante d'acidité liée à l'équilibre précédent est donnée par la relation :

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

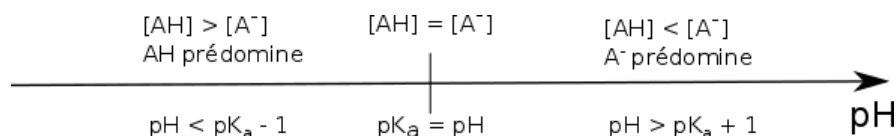
On utilise aussi le pK_a donnée par la relation : $pK_a = -\log K_a$

Remarque : Plus la force de l'acide augmente, plus la dissociation est grande, plus K_a est élevée et pK_a est petit.

4.4 Domaine de prédominance des espèces chimiques

4.4.1 Cas général

Le domaine de prédominance d'une espèce est le domaine de pH pour lequel cette espèce est en quantité majoritaire. Pour représenter les domaines de prédominances, on utilise des diagrammes de prédominance.



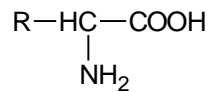
La forme acide AH est prédominante lorsque $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

La forme basique A⁻ est prédominante lorsque $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$

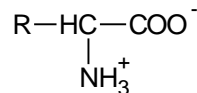
4.4.2 Les acides aminés

a) Définition

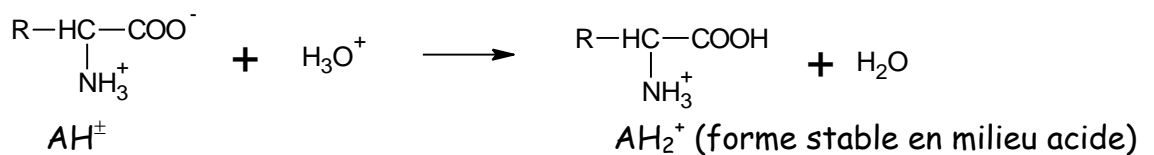
Les acides aminés sont des composés qui possèdent à la fois une fonction acide carboxylique COOH et une fonction amine NH_2 . La forme moléculaire notée AH des acides aminés est :



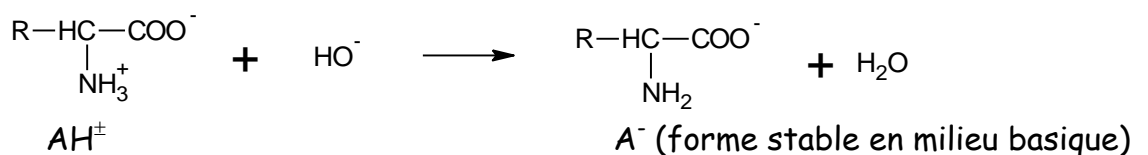
En solution, les acides aminés ne peuvent pas exister sous cette forme car les deux fonctions acide COOH et basique NH_2 ont des domaines de prédominance différents. Ils existent sous la forme d'un ion dipolaire, noté AH^\pm , appelé zwitterion ou amphion :



Cet ion dipolaire AH^\pm se comporte à la fois comme un acide ou une base. C'est un amphotère. Il joue le rôle de base avec les acides :



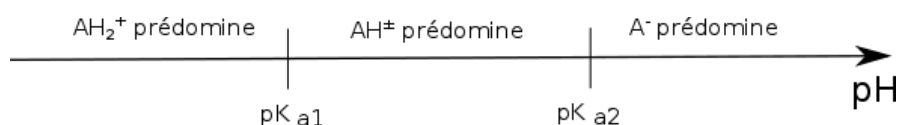
Il joue le rôle d'acide avec les bases :



On peut donc définir les deux couples acide-base :

- $\text{AH}_2^+/\text{AH}^\pm$ pK_{a1}
- AH^\pm/A^- pK_{a2}

D'où le diagramme de prédominance suivant :



b) Point isoélectrique

le point isoélectrique, noté pHi , est la valeur du pH pour laquelle la solution d'acides aminés a une charge nulle, ce qui signifie que les acides aminés sont tous sous la forme de zwitterion. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$pHi = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Un acide aminé est dit neutre quand son pHi est compris entre 5 et 6.

Il est dit acide quand son pHi est inférieur ou égal à 3.

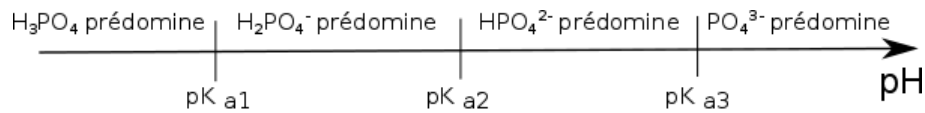
Il est dit basique quand son pHi est supérieur à 7.

4.4.3 L'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide. On peut donc définir trois couples acide-base :

- $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $pK_{a1} = 2,1$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $pK_{a2} = 7,2$
- $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $pK_{a3} = 12,4$

Le diagramme de prédominance est le suivant :



5. Le pH des solutions

5.1 Le pH d'une solution d'acide fort

Lorsqu'on dissout un acide fort dans de l'eau, le pH de la solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = -\log(C_0) \quad \text{où } C_0 \text{ est la concentration en acide dissout (mol.L}^{-1}\text{)}$$

5.2 Le pH d'une solution de base forte

Lorsqu'on dissout une base forte dans de l'eau, le pH de la solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log(C_0) \quad \text{où } C_0 \text{ est la concentration en base dissoute (mol.L}^{-1}\text{)}$$

5.3 Le pH d'une solution d'acide fort ou de base forte

Lorsqu'on dissout un acide fort ou une base forte dans de l'eau, le pH de la solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \quad \text{avec } [A^-]_{\text{éq}} \text{ et } [AH]_{\text{éq}} \text{ les concentrations à l'équilibre.}$$

5.4 Détermination du pH d'une solution avec la méthode de la réaction prépondérante

Pour cela, on utilise la méthode de la réaction prépondérante qui est détaillée ci-dessous en complétant au fur et à mesure un axe gradué du pK_a.

Les couples acide-base sont placés sur un axe pK_a dirigé vers le haut avec les formes acides à droite de l'axe et les formes basiques à gauche.

Les acides les plus forts ont les valeurs de pK_a les plus faibles et sont donc placés en bas de l'axe. Les bases les plus fortes ont les valeurs de pK_a les plus fortes et sont donc placés en haut de l'axe.

On place les deux couples de l'eau sur l'axe :

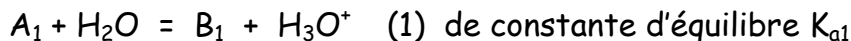
- $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ avec un pK_a de 0
- $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ avec un pK_a de 14

De la même manière, on place les deux autres couples acide-base (A_1/B_1 et A_2/B_2) présent sur l'axe des pK_a avec $pK_{a2} > pK_{a1}$:

- A_1/B_1 avec pK_{a1}
- A_2/B_2 avec pK_{a2}

On considère un mélange initial de l'acide A_1 et de la base B_2 . Les espèces présentes sont : H_2O en tant que base et acide, l'acide A_1 et la base B_2 .

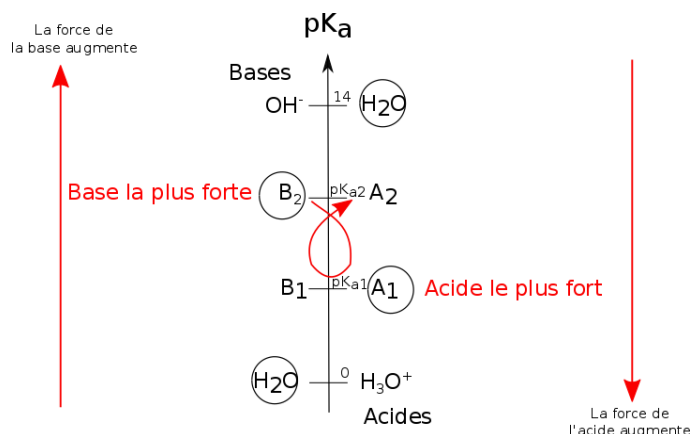
La réaction prépondérante concerne la base la plus forte B_2 et l'acide le plus fort A_1 . Cette réaction est représentée par la règle du gamma sur le schéma. La réaction qui a lieu est donc la suivante :



→ acide

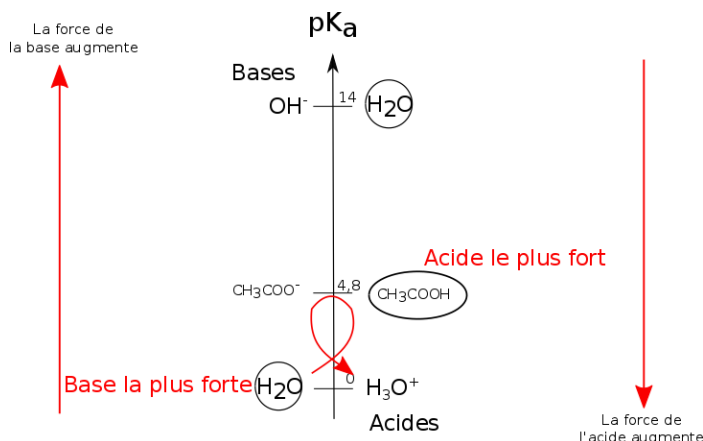
On obtient : $A_1 + B_2 = A_2 + B_1$ de constante d'équilibre $K_{RP} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

Dans ce cas ($pK_{a2} > pK_{a1}$) $K_{RP} \gg 1$. Par contre, si $pK_{a1} > pK_{a2}$ alors $K_{RP} \ll 1$.



Exemple : Soit une solution d'acide éthanóïque à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pK_a de cet acide vaut 4,8. Quelles sont les concentrations des espèces chimiques présentes ? En déduire la valeur du pH de la solution.

Les espèces présentes sont : H_2O et CH_3COOH . On place différents couples acide-base sur l'axe des pK_a .



Cette réaction est représentée par la règle du gamma inversé sur le schéma. La réaction qui a lieu est donc la suivante :



	CH_3COOH	+ H_2O	=	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Etat initial	0,1	Excès		0	0
Etat final	$0,1 - x$	Excès		x	x

$$K_{RP} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \times x}{0,1-x} = \frac{x^2}{0,1-x}$$

L'acide éthanoïque est un acide faible donc il sera peu dissocié. On peut donc négliger x devant 0,1. (On pourra considérer qu'une espèce est en concentration négligeable par rapport aux autres si sa concentration est au moins 10 fois inférieure aux autres.) L'expression de K_{RP} devient :

$$K_{RP} = \frac{x^2}{0,1} \quad \text{donc} \quad x = \sqrt{K_{RP} \times 0,1} = \sqrt{10^{-4,8} \times 0,1} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On déduit donc les concentrations à l'équilibre des différentes espèces :

$[H_3O^+] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[CH_3COO^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[CH_3COOH] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Calcul de la valeur du pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(1,26 \times 10^{-3}) = 2,9$$

6. Les solutions tampons

6.1 Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution modérée, soit par ajout d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

Remarque : La notion de « tampon » est très importante en biochimie où un grand nombre de composés (cellules, enzymes, ...) ne peuvent exister que dans une très faible zone de pH.

6.2 Réalisation d'une solution tampon

Les propriétés acido-basiques des solutions contenant un acide faible et la base conjuguée de cet acide en quantités comparables sont telles que ces solutions sont appelées « solutions tampons ».

On souhaite préparer une solution tampon de pH 5. Il faut pour cela choisir un couple acide-base faible dont le pK_a est voisin du « pH tamponné ». Dans ce cas, le couple CH_3COOH/CH_3COO^- peut convenir car son pK_a est de 4,8.

6.3 Les systèmes tampons de notre organisme

Dans l'organisme, l'objectif est de maintenir le pH stable et constant à 7,4. Pour cela, l'organisme dispose de tampons chimiques.

6.3.1 Système acide carbonique-bicarbonate

C'est le système tampon le plus important du liquide extracellulaire. Il est formé :

- de l'acide carbonique H_2CO_3 (CO_2 dissout)
- du bicarbonate de sodium $NaHCO_3$

6.3.2 Système tampon phosphate disodique-phosphate monosodique

C'est un système tampon important dans l'urine et le liquide intracellulaire. Il est formé des sels de sodium :

- du dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ (= agit comme un acide faible),
- du monohydrogénophosphate HPO_4^{2-} (= agit comme une base faible).

7. Dosages acido-basiques

7.1 But

Le but d'un dosage est de déterminer une quantité de matière (ou une concentration) inconnue.

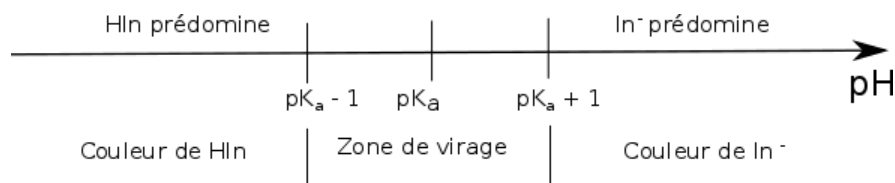
Un dosage acido-basique fait intervenir une réaction acide-base totale entre le réactif à doser et un réactif titrant de concentration connue.

On dit qu'il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques.

Le repérage de l'équivalence permet de déterminer la quantité de matière du réactif à doser. L'équivalence peut être repérée par un indicateur coloré ou par la méthode des tangentes lors d'un dosage pH-métrique.

7.2 Indicateurs colorés acido-basiques

Un indicateur coloré acido-basique correspond à un couple acide-base noté HIn/In^- dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes. Suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se trouver, la forme acide HIn ou la forme basique In^- va prédominer.



Exemple d'indicateurs colorés acido-basiques :

Nom	Teinte acide (de HIn)	pH de la zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

7.3 Dosage d'un acide fort par une base forte

7.3.1 La réaction

On réalise le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue C_A par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration connue C_B .

La réaction du dosage est :



L'expression de la constante K_R est :

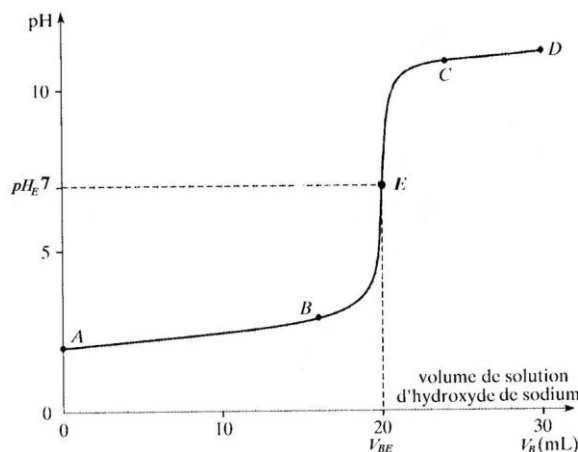
$$K_R = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

Cette réaction est totale puisque sa constante K_R est très supérieure à 10^3 .

7.3.2 Suivi du dosage par pH-métrie

On introduit dans un becher un volume V_A , mesuré à la pipette jaugée, de solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue C_A .

On introduit des volumes connus V_B de solution de soude de concentration C_B au moyen d'une burette. Le pH du mélange est mesuré par un pH-mètre. On peut tracer la courbe du pH en fonction du volume de soude versé. L'allure de la courbe est la suivante :



7.3.3 L'équivalence

Il y a équivalence lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

L'équivalence a lieu lorsque les quantités de matière des réactifs introduites dans le mélange sont telles que $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

De plus, si on note V_E le volume de soude versé à l'équivalence on a alors :

$$C_A V_A = C_B V_E$$

On peut donc déterminer la concentration inconnue C_A , les autres grandeurs étant connues.

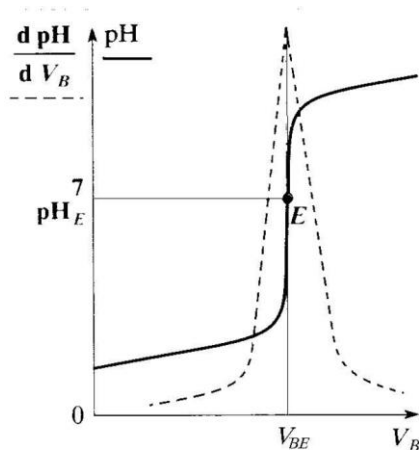
Remarque : A l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte le pH noté pH_E est de 7,0.

7.3.4 Repérage de l'équivalence

a) A partir de la courbe dérivée

Certains appareils peuvent tracer simultanément la courbe pH en fonction du volume V_B de soude versée et la courbe dérivée dpH/dV_B en fonction de V_B

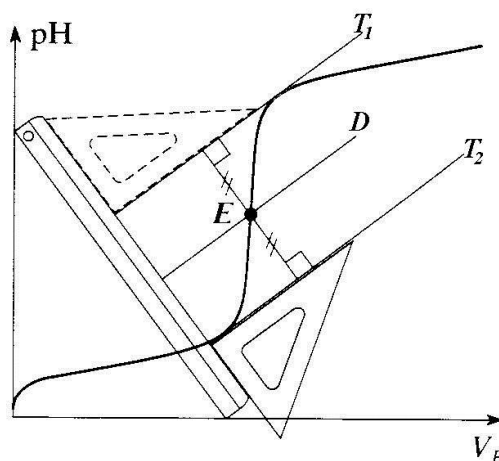
Le saut de pH à l'équivalence correspond à une pente maximale donc à un maximum de la courbe dérivée.



b) Par la méthode des tangentes

Pour déterminer le point d'équivalence par la méthode des tangentes, il faut tracer :

- une tangente T_1 à la courbe après de l'équivalence
- une tangente T_2 à la courbe avant l'équivalence, T_1 et T_2 doivent être parallèles entre elles (Il est nécessaire d'utiliser une équerre)
- un segment P perpendiculaire à T_1 et T_2
- le milieu de P
- la droite D parallèle à T_1 et T_2 , perpendiculaire à P et passant par le milieu de P . Cette droite D est alors située à égale distance de T_1 et T_2
- L'intersection entre la droite D et la courbe $\text{pH}(V)$: c'est le point correspondant à l'équivalence.



c) Avec un indicateur coloré

Si on souhaite déterminer uniquement le volume équivalent, il n'est pas nécessaire de réaliser un dosage pH-métrique. On peut utiliser un indicateur coloré pour déterminer le volume équivalent.

Pour cela, on ajoute dans le becher où s'effectue le dosage, quelques gouttes d'indicateur coloré.

Le pH dans le becher avant l'équivalence est acide, inférieur à 7. La couleur prise par l'indicateur coloré sera celle de sa forme acide. Par contre, après l'équivalence, la solution dans le becher est basique, la couleur dans le becher sera celle correspondant à la forme basique de l'indicateur coloré.

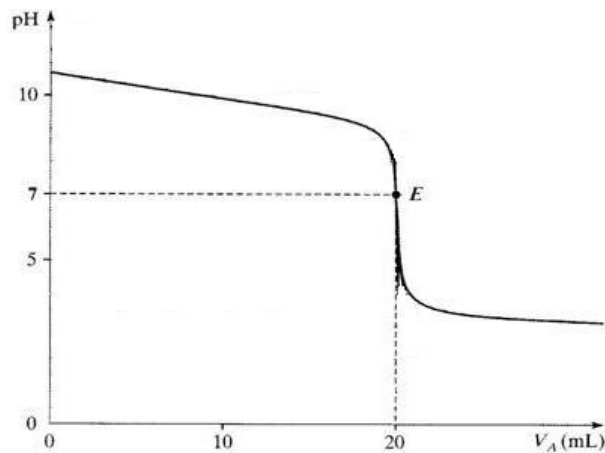
Pour que l'indicateur coloré permette de repérer correctement l'équivalence, il faut que le changement de couleur de l'indicateur se produise exactement à l'équivalence.

Par exemple, le bleu de bromothymol a une zone de virage comprise entre un pH de 6 et un pH de 7,6. Cette zone est comprise dans le saut de pH : l'équivalence sera donc repérée correctement quand on verra la couleur dans le becher qui passera du jaune au bleu.

7.4 Dosage d'une base forte par un acide fort

La réaction de dosage est la même que lors du dosage d'un acide fort par une base forte. Cette réaction est totale

La courbe de dosage a l'allure suivante :



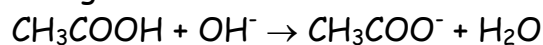
Le pH à l'équivalence est égal à 7,0.

On peut utiliser le bleu de bromothymol comme indicateur coloré acido-basique. Par contre, le changement de couleur observé lors du dosage sera du bleu vers le jaune.

7.5 Dosage d'un acide faible par une base forte

7.5.1 La réaction

On réalise le dosage de l'acide éthanóique, volume V_A et concentration C_A , par la soude de concentration C_B . La constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est $K_a = 10^{-4,8}$. La réaction du dosage est :



L'expression de la constante K_R est :

$$K_R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,8}$$

Cette réaction est totale puisque sa constante K_R est très supérieure à 10^3 .

7.5.2 L'équivalence

L'équivalence a lieu lorsque les quantités de matière des réactifs introduites dans le mélange sont telles que $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-)$

De plus, si on note V_E le volume de soude versé à l'équivalence on a alors :

$$C_A V_A = C_B V_E$$

On peut donc déterminer la concentration inconnue C_A , les autres grandeurs étant connues.

Remarque : A l'équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte le pH noté pH_E est supérieur à 7,0. En effet, à l'équivalence, il y a présence de l'ion CH_3COO^- qui est une espèce basique.

7.5.3 La demi-équivalence

La demi-équivalence correspond à un volume V_B tel que :

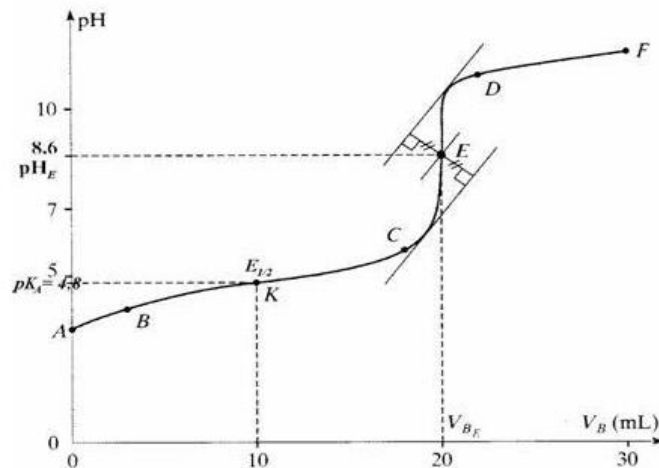
$$V_B = \frac{V_{BE}}{2}$$

A la demi équivalence, l'acide CH_3COOH et sa base conjuguée CH_3COO^- sont présents en quantités égales dans le mélange.

A la demi équivalence le pH est égal au $\text{p}K_a$ de l'acide si l'acide n'est ni trop faible ni trop fort.

7.5.4 Suivi du dosage par pH-métrie

L'allure de la courbe du dosage est la suivante :



Remarques :

- On observe un saut de pH à l'équivalence mais il est moins important que lors du dosage d'un acide fort.
- Le pH à l'équivalence est basique (pH = 8,6)
- Le volume $V_B = 10$ mL correspond à la demi-équivalence : le pH est égal au $\text{p}K_a$ de l'acide acétique : 4,8

7.5.5 Repérage de l'équivalence

On peut repérer l'équivalence par les mêmes méthodes que précédemment, c'est-à-dire :

- la courbe dérivée
- la méthode des tangentes
- l'utilisation d'un indicateur coloré : il faut choisir un indicateur coloré approprié dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence. Ce pH étant supérieur à 7,0, on choisit comme indicateur coloré la phénolphtaléine dont la zone de virage est comprise entre pH = 8,2 et 10,0.

7.6 Dosage d'une base faible par un acide fort

On réalise le dosage de l'ammoniac NH_3 par l'acide chlorhydrique. La constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est $K_a = 10^{-9,2}$.

La réaction de dosage est : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$K_R = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2}$$

La réaction est totale puisque sa constante K_R est très supérieure à 10^3 .

7.7 Dosage d'un diacide faible par une base forte

On réalise le dosage d'un volume V_A de diacide faible H_2A et de concentration C_A par la soude de concentration C_B . Ce diacide faible a pour constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} .

Dans le cas d'un dosage d'un diacide, on peut définir deux équivalences :

- La première équivalence pour laquelle $n(H_2A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est-à-dire :

$$C_A V_A = C_B V_{E1}$$

- La seconde équivalence pour laquelle $2n(H_2A) = n(OH^-)_{versé}$ c'est-à-dire :

$$2C_A V_A = 2C_B V_{E1} = C_B V_{E2}$$

La courbe de l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé montre deux sauts de pH.

On voit ces deux sauts de pH si :

- les deux valeurs de pK_a sont suffisamment différentes. En général, $\Delta pK_a \geq 4$

- la seconde valeur du pK_a n'est pas trop élevée. Sinon, la seconde acidité n'est pas totalement neutralisée à la seconde équivalence et on observe un seul saut de pH correspondant à la première équivalence.

dosage d'un diacide faible ($pK_{a1}=4$, $pK_{a2}=8$, $c_a=0.01 \text{ mol.L}^{-1}$)
par une base forte ($c_b=0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)

