

CHIMIE 4

ACIDO-BASICITÉ

Expériences

- ☞ Nettoyage d'une pièce

Table des matières

1	Couple acido-basique	2
1.1	Définitions et rappels	2
1.1.1	Couple acido-basique et réactions acido-basiques	2
1.1.2	pH et autoprotolyse de l'eau	2
1.1.3	Mesures du pH	3
1.2	Exemples simples de réactions acido-basiques	3
1.2.1	Préparation d'un décapant	3
1.2.2	Préparation d'un déboucheur	3
1.2.3	Préparation d'un détartrant	3
1.2.4	Préparation d'un engrais	4
1.3	Diagrammes de prédominance et de distribution	4
1.3.1	Définition du pK_a	4
1.3.2	Diagrammes de prédominance et de distribution	5
2	Dosages	6
2.1	Suivi pH-métrique d'un dosage	6
2.1.1	Equivalence	6
2.1.2	Point particulier	7
2.2	Dosage conductimétrique	7
2.2.1	Equivalence	7
2.2.2	Point particulier	8
2.3	Comparatif des deux méthodes	8
2.4	Autres dosages classiques	8
2.4.1	Dosage acide fort par base forte	8
2.4.2	Dosage base faible par acide fort	8
2.4.3	Cas des polyacides	8

Dans la vie quotidienne, la notion d'acidité est très présente, que ce soit en cuisine ou gastronomie, où l'acidité des aliments est mise en valeur, ou bien dans certains produits ménagers comme l'acide chlorhydrique. La notion de pH permet d'expliquer certaines de ces propriétés, et nous allons dans ce chapitre définir cette quantité, et l'utiliser afin de déterminer quelles espèces sont basiques et quelles espèces sont acides.

1 Couple acido-basique

1.1 Définitions et rappels

1.1.1 Couple acido-basique et réactions acido-basiques

Définition

On appelle **acide** une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ .

Définition

On appelle **base** une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+ .

Exemples : l'acide éthanoïque CH_3COOH peut céder un proton pour former l'ion éthanoate CH_3COO^- : c'est un acide

L'ammoniac NH_3 peut capter un proton pour former l'ion ammonium NH_4^+ : c'est une base.

On parle alors de **couple acide/base** que l'on écrit sous la forme générale AH/A^- . Par exemple CH_3COOH/CH_3COO^- ou NH_4^+/NH_3 .

Une espèce qui est la fois une base et un acide est un **ampholyte** (on dit aussi une **espèce amphotère**). Par exemple, l'eau appartient aux deux couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- , c'est un ampholyte.

Si l'on dispose de deux couples acide-base AH/A^- et BH/B^- , alors un des acides peut céder son proton à la base de l'autre couple. On obtient alors la réaction $AH + B^- \rightarrow A^- + BH$.

Par exemple, la réaction vue en TP était celle de l'acide éthanoïque, acide du couple CH_3COOH/CH_3COO^- avec les ions hydroxyde, base du couple H_2O/HO^- : $CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$.

1.1.2 pH et autoprotolyse de l'eau

En contact avec l'eau, un acide va libérer des protons qui forment les ions H_3O^+ . Ainsi, en mesurant la concentration en ions H_3O^+ , on peut avoir une idée sur la quantité de protons libérés.

Définition

On définit le pH d'une solution aqueuse comme l'opposé du logarithme de la concentration en ion H_3O^+ en mol/L : $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$.

Ainsi, une solution acide contient beaucoup de protons (donc d'ions H_3O^+), donc son pH est faible, à l'inverse, une solution basique aura peu de protons, donc un pH élevé. Mais on peut se poser la question de savoir par rapport à quoi.

Dans l'eau, l'espèce majoritaire est évidemment H_2O qui à la fois une base dans le couple H_3O^+/H_2O et un acide dans le couple H_2O/HO^- , elle peut donc réagir avec elle-même selon la réaction $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO^-$.

On appelle cette réaction autoprotolyse de l'eau, et elle a une constante de réaction $K_e = 10^{-14}$.

Si on part d'eau pure à l'état initial, on va donc former des ions H_3O^+ et HO^- en égale quantité, et à l'équilibre on aura :

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^0} = \left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)^2 = 10^{-14}.$$

On en déduit donc $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/L, et donc que le pH de l'eau pure est de 7.

On obtient donc les résultats suivants :

- $pH = 7$: solution neutre, exemple sang $pH = 7,2$
- $pH < 7$: solution acide, exemple sucs gastriques $pH \simeq 2,0$
- $pH > 7$: solution basique, exemple eau de javel $pH \simeq 12$

En déduire la concentration en ions H_3O^+ et HO^- dans les sucs gastriques et l'eau de Javel.

1.1.3 Mesures du pH

On peut mesurer le pH de plusieurs manières :

- avec du papier pH : rapide, peu cher, mais peu précis
- avec un pH-mètre : on mesure une différence de tension avec une sonde pH-métrique, et on en déduit le pH : précis, plus lent (nécessité de calibrer), plus cher et fragile.

1.2 Exemples simples de réactions acido-basiques

1.2.1 Préparation d'un décapant

On dispose d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 0,1$ mol/L, et pour décapier une pièce en métal, on doit réaliser un volume $V = 100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $pH = 2$. Quel volume de la solution commerciale doit-on prélever ?

Définition

Un acide fort (respectivement une base forte) est totalement dissocié dans l'eau.

L'acide chlorhydrique est un acide fort, donc il y a plus d'acide chlorhydrique dissous dans l'eau, la réaction $HCl_{aq} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ est totale.

Ainsi la solution commerciale est telle que $[H_3O^+] = 0,1$ mol/L, donc de $pH = 1$, elle est trop concentrée pour le cahier des charges.

La concentration en H_3O^+ du décapant doit être de 0,01 mol/L, on doit donc la diluer 10 fois, et il faut prélever 10 mL de la solution commerciale.

On réalise la dilution, et on peut vérifier au papier pH puis au pH-mètre le résultat trouvé.

1.2.2 Préparation d'un déboucheur

Les déboucheurs d'évier sont constitués majoritairement d'une solution de soude, obtenue en dissolvant des cristaux de $NaOH$. La soude est une base forte.

Quel est le pH d'un déboucheur obtenu en dissolvant une masse $m = 100$ mg de cristaux dans $V = 100$ mL d'eau ?

La réaction de la dissolution de la soude dans l'eau est $NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$ et elle est totale (c'est une base forte).

On peut calculer la concentration de la solution en ion hydroxyde HO^- : $[HO^-] = \frac{m}{M(NaOH)V} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

On a donc $[H_3O^+] = \frac{K_e c^{02}}{[HO^-]} = 4 \cdot 10^{-12}$ mol/L, donc $pH = 11,4$.

On peut vérifier ce calcul avec du papier pH puis au pH-mètre.

1.2.3 Préparation d'un détartrant

Pour détartrer une bouilloire, on peut vouloir utiliser une solution acide, et une technique usuelle est l'utilisation de vinaigre blanc.

Le vinaigre blanc que vous avez utilisé en TP, de degré d'acidité a une concentration molaire $c = 1,7$ mol/L. On prépare le détartrant en diluant le vinaigre d'un facteur 20.

Quel est le pH attendu du détartrant ?

On s'attend à ce que $[H_3O^+] = c/20 = 0,085$ mol/L, donc $pH = 1,1$.

C'est la mesure que vous avez effectuée en TP au début du dosage, avant d'ajouter de la soude. Vous avez mesuré toutefois $pH \simeq 2,9$.

Comment expliquer la différence ?

L'acide éthanóïque du vinaigre n'est pas un acide fort : il n'est pas totalement dissocié, donc la concentration en H_3O^+ est plus faible que celle que l'on a calculé, donc le pH est plus élevé.

On parle dans ce cas d'acide **faible** : en solution aqueuse, les formes acide et basique du couple coexistent.

La réaction d'un acide faible avec l'eau est donc équilibrée $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$. On appelle K_a la constante d'équilibre de cette réaction, on l'appelle **constante d'acidité**. On définit aussi le $pK_a = -\log_{10} K_a$.

Pour le couple de l'acide éthanoïque et des ions éthanoate, on a $pK_a = 4,8$, quel est alors le pH attendu ?

On a $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^0}$ donc en prenant $-\log_{10}$ de cette relation on obtient :

$$pK_a = pH - \log_{10} \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right) \quad \text{donc} \quad pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right).$$

La relation précédente est toujours vraie, on s'en sert d'ailleurs pour déterminer le diagramme de prédominance comme nous le verrons plus tard.

Ici, on effectue une première approximation, $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$ et $[CH_3COOH] \simeq c/20$, donc la relation précédente se simplifie en :

$$pK_a = 2pH + \log_{10} \left(\frac{[CH_3COOH]}{c^0} \right) \quad \text{donc} \quad pH = \frac{1}{2} \left[pK_a - \log_{10} \left(\frac{[CH_3COOH]}{c^0} \right) \right].$$

Ainsi le pH déterminé avec cette approximation est $pH = 2,95$, donc très proche du résultat mesuré en TP, ce qui justifie *a posteriori* les approximations effectuées :

on a alors $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] \simeq 10^{-3}$ mol/L donc $[CH_3COOH] \simeq 0,084$ mol/L $\simeq c/20$.

1.2.4 Préparation d'un engrais

En agriculture, il est nécessaire d'apporter des nutriments aux cultures sous la forme d'engrais, la plupart du temps, on utilise des engrais azotés, par exemple à partir d'ammoniac NH_3 qui est la base du couple NH_4^+/NH_3 de $pK_a = 9,2$.

Quel est le pH d'une solution de pulvérisation, obtenue avec une solution d'ammoniac de concentration $c_1 = 0,1$ mol/L ?

L'ammoniac est une base faible (puisque on peut définir son pK_a dans l'eau, c'est que la réaction est équilibrée).

On a alors $K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]c^0} = 10^{-9,2}$, toutefois, ce n'est pas la réaction à considérer : à l'état initial, il n'y a pas d'acide !

La réaction à considérer est celle de la base avec l'eau, donc $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$, qui a une constante d'équilibre K .

On a alors $K = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]c^0}$ mais on sait que dans l'eau $\frac{[HO^-][H_3O^+]}{c^0} = K_e = 10^{-14}$, on a donc :

$$K = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]c^0} = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{c^0} \frac{[NH_4^+]c^0}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-4,8} \ll 1,$$

donc la réaction est très déséquilibrée vers les réactifs. On va donc avoir $[NH_4^+] = [HO^-] \ll c_1$ et $[NH_3] \simeq c_1$, on peut donc calculer $[HO^-] = \sqrt{Kc^0c_1} = 10^{-2,9}$. On peut vérifier que les hypothèses sont bien vérifiées *a posteriori*.

De plus dans l'eau on a $K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^0}$, donc on déduit $[H_3O^+] = 10^{-11,1}$ et finalement le pH de l'engrais : $pH = 11,1$, qui est bien plus faible que celui prévu si l'ammoniac était une base forte ($pH = 13$).

1.3 Diagrammes de prédominance et de distribution

1.3.1 Définition du pK_a

Définition

Pour un couple acido-basique AH/A^- , on définit le K_a comme la constante d'équilibre de la réaction $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$.

Il faut bien faire attention à la réaction choisie pour la définition de la constante d'acidité K_a . On considère toujours la réaction entre l'acide et l'eau, qui forme la base et H_3O^+ .

Comme on l'a vu précédemment, on obtient alors la relation entre le pH et le $pK_a = -\log_{10} K_a$:

$$pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right).$$

1.3.2 Diagrammes de prédominance et de distribution

On peut donc, dans le cas d'une solution ne contenant qu'un couple acido-basique tracer les concentrations relatives des deux formes acide et basique, déterminer le pH de la solution.

Par exemple, si $[A^-] = \frac{[AH]}{10}$, alors $pH = pK_a - 1$, si $[A^-] = 10[AH]$, $pH = pK_a + 1$.

A l'inverse, si une telle solution est de pH connu, on a les proportions relatives des deux formes : si $pH = pK_a + 2$, il y a 100 fois plus de la forme basique que de la forme acide puisque $\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH-pK_a}$.

Si on trace un diagramme indiquant l'espèce majoritaire en fonction du pH , on obtient le **diagramme de prédominance** :

- pour $pH < pK_a$, la forme acide AH est prédominante ;
- pour $pH = pK_a$ il y a autant de forme acide que basique ;
- si $pH > pK_a$, la forme basique est prédominante.

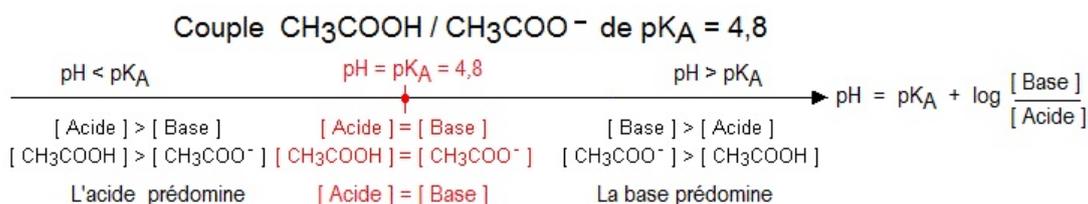


FIGURE 1 – Diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

Si on trace les concentrations relatives des deux formes en fonction du pH , on obtient un diagramme contenant plus d'informations : le **diagramme de distribution**.

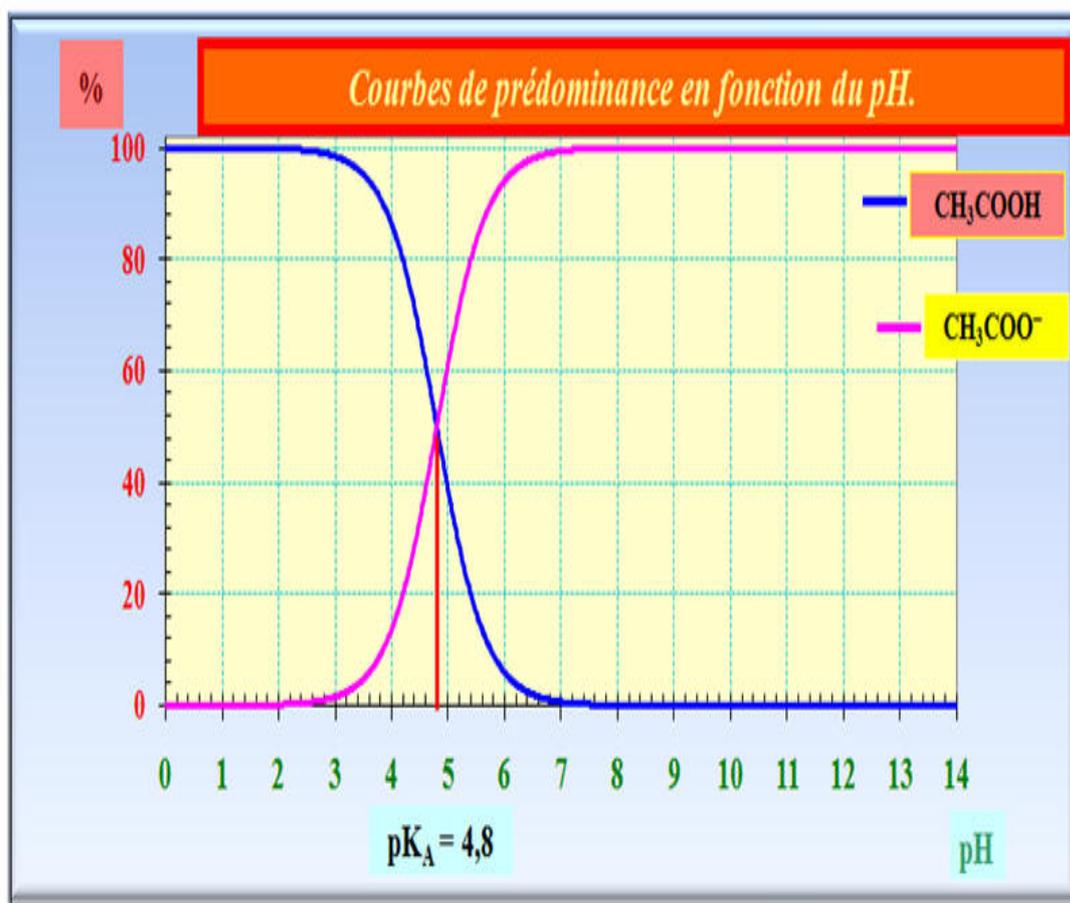


FIGURE 2 – Diagramme de distribution du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

2 Dosages

Une technique usuelle de détermination de la concentration d'une solution (de telles déterminations s'appellent des *titrages*) sont les dosages.

On doit alors utiliser une réaction support du dosage, qui doit être **unique, totale et rapide**.

Prenons alors le cas vu en TP du dosage de l'acide éthanoïque CH_3COOH qui réagit avec les ions HO^- présents dans la soude.

La réaction est donc $CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$.

Cette réaction a pour constante d'équilibre K telle qu'à l'équilibre $K = \frac{[CH_3COO^-][HO^-]}{[CH_3COOH]c^0} = \frac{[CH_3COO^-][HO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^0[H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e}$ avec $K_a = 10^{-4,8}$ la constante d'acidité du couple CH_3COOH/CH_3COO^- . La constante d'équilibre de la réaction est donc $K = 10^{-4,8-(-14)} = 10^{9,2} \gg 1$ donc elle peut bien être considérée comme totale.

On prélève alors un volume V_a de concentration inconnue c_a d'acide éthanoïque que l'on va doser en introduisant progressivement un volume de soude V_b de concentration c_b .

On peut alors remplir un tableau d'avancement approximatif (les concentrations de chaque espèce ne sont jamais exactement nulles, puisque les réactions sont équilibrées) :

Réaction	CH_3COOH	HO^-	CH_3COO^-
Etat initial	$n_a = c_a V_a$	$n_b = c_b V_b$	0
Etat final (à l'équivalence)	0	0	$n_a = n_b$
Etat final (avant équivalence)	$n_a - n_b$	0	n_b
Etat final (après équivalence)	0	$n_b - n_a$	n_a

L'équivalence est définie comme le moment où les réactifs de la réaction de dosage sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

Ici, les coefficients stœchiométriques sont tels que l'équivalence est atteinte quand $n_a = n_b$, donc pour un volume de soude versé $V_{b,eq} = \frac{c_a V_a}{c_b}$, et la détermination du volume équivalent va pouvoir nous permettre de déterminer c_a la concentration inconnue recherchée.

Par exemple, l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ qui peut céder plusieurs protons (on parle de *polyacide* ou plus spécifiquement ici de *diacide* puisqu'il cède deux protons) réagit avec la soude selon la réaction $H_2C_2O_4 + 2HO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O$, et dans ce cas, l'équivalence sera atteinte pour $n_b = 2n_a$.

2.1 Suivi pH-métrique d'un dosage

Lors d'un dosage pH-métrique, on augmente progressivement le volume de solution titrante versé, et on mesure le pH au pH-mètre en fonction du volume versé. On obtient donc une courbe expérimentale $pH(V_b)$ qu'il faut ensuite exploiter.

2.1.1 Equivalence

On peut alors essayer de déterminer ce qui se passe lorsque le volume de soude versé approche de l'équivalence.

- si $V_b = 0,9V_{eq}$, donc avant l'équivalence, alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 9$, donc $pH = pKa + \log_{10}(9) \simeq pKa + 1$;
- si $V_b = 0,99V_{eq}$, donc juste avant l'équivalence alors $pH = pKa + \log_{10}(99) \simeq pKa + 2$;
- si $V_b = 0,999V_{eq}$, donc juste avant l'équivalence alors $pH = pKa + \log_{10}(999) \simeq pKa + 3$;
- si $V_b = 0,9999V_{eq}$, donc juste avant l'équivalence alors $pH = pKa + \log_{10}(9999) \simeq pKa + 4$.
- etc.

On observe donc une croissance de plus en plus rapide du pH en arrivant à l'équivalence.

Mathématiquement, en posant $x = V_b/V_{eq}$, on observe le comportement divergent de la fonction $pH = pKa + \log(x/(1-x))$ lorsque $x \rightarrow 1$ ce qui explique la brusque variation du pH autour de l'équivalence. En pratique, la réaction est équilibrée, donc la concentration en CH_3COOH ne tend pas vers 0 et le logarithme conserve une valeur finie.

Lors du dosage d'un acide par une base forte comme la soude, on observe un "saut de pH" à l'équivalence : c'est-à-dire que le pH varie très brutalement.

On repère donc l'équivalence comme le volume pour lequel la variation de pH est la plus importante (on regarde donc la pente la plus importante, ou le maximum de $\frac{dpH}{dV_b}$).

On peut aussi remarquer au tout début du dosage une évolution un peu plus rapide du dosage, correspondant au fait que lorsque $V_b \rightarrow 0$, la fonction $\log(x/(1-x))$ tend vers $-\infty$ (mais là aussi, puisque l'acide éthanóique est un acide faible, la concentration en CH_3COO^- ne tend pas vers 0 et donc le pH reste fini).

2.1.2 Point particulier

Un point particulier de la courbe $pH = f(V_b)$ est la **demi-équivalence**, quand $V_b = \frac{V_{eq}}{2}$.

On a alors $n_{CH_3COOH} = \frac{n_a}{2} = n_{CH_3COO^-}$, donc $pH = pKa$.

Ainsi, même si la constante d'acidité du couple titré n'est pas connue, on peut la mesurer grâce au dosage pH-métrique : c'est le pH mesuré à la demi-équivalence.

2.2 Dosage conductimétrique

Si on étudie la même réaction, on se rend compte qu'elle "transforme" des molécules CH_3COOH en ions CH_3COO^- , or ces deux espèces chimiques n'ont pas la même capacité à conduire le courant : l'une est neutre et pas l'autre.

Alors la conductivité de la solution, donnée par la somme des conductivités dues à chaque ion s'écrit :

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i [X_i] = \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+].$$

2.2.1 Equivalence

Pour trouver le volume équivalent on peut alors essayer de calculer la conductivité avant et après l'équivalence.

- Avant l'équivalence, $[HO^-] \simeq 0$, $[CH_3COO^-] = [Na^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$ donc

$$\sigma = (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+}) c_b \frac{V_b}{V_a + V_b};$$

- Après l'équivalence, $[HO^-] = \frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_a + V_b}$, $[CH_3COO^-] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b}$ et $[Na^+] = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$ et donc

$$\sigma = (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}) c_b \frac{V_b}{V_a + V_b} + (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \frac{c_a V_a}{V_a + V_b};$$

En pratique, pour simplifier ces expressions, une fois le volume V_a mesuré, on peut ajouter un grand volume d'eau distillée afin de ne pas voir de dilution lors de l'ajout de soude, ainsi on remplace le volume total de solution $V_a + V_b$ par un volume considéré comme constant. Dans ce cas, la conductivité s'écrit comme :

$$\sigma = \begin{cases} (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+}) \frac{c_b}{V_{tot}} V_b & \text{si } V_b < V_{eq}; \\ (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}) \frac{c_b}{V_{tot}} V_b + (\lambda_{CH_3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \frac{c_a V_a}{V_{tot}} & \text{si } V_b > V_{eq} \end{cases}$$

Ainsi, le tracé de la fonction $\sigma = f(V_b)$ va pouvoir être modélisé par deux segments de droite de pente différentes ($\lambda_{CH_3COO^-} < \lambda_{HO^-}$), le changement de pente marquant l'équivalence.

L'équivalence se repère au changement de pente de la courbe $\sigma(V_b)$.

Schématiquement :

- avant l'équivalence, les molécules de CH_3COOH sont transformées en ions CH_3COO^- , et il n'y a quasiment pas de HO^- , donc la conductivité est une fonction affine de V_b , avec une pente proportionnelle à la somme des conductivités molaires ioniques de CH_3COO^- et Na^+ : $\sigma \simeq (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+}) \frac{c_b V_b}{V_{tot}}$;
- après l'équivalence, la concentration en CH_3COO^- ne varie quasiment pas. On ajoute donc uniquement des ions HO^- , donc la conductivité de la solution augmente, comme une fonction affine de V_b , avec une pente proportionnelle à la somme des conductivités molaires ioniques des ions HO^- et Na^+ : $\sigma \simeq (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \frac{c_b V_b}{V_a} + (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{HO^-}) c_a$.

2.2.2 Point particulier

La modélisation des deux segments de droite permet de mesurer alors les deux sommes des conductivités molaires ioniques en regardant les coefficients directeurs des droites.

De plus, à l'équivalence, on a $\sigma = (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+})c_a$, ce qui permet de vérifier que la valeur de la conductivité molaire déterminée est bien cohérente (on détermine c_a avec la formule habituelle une fois que l'on a l'équivalence : $c_a = \frac{c_b V_{eq}}{V_a}$), ce qui peut ne pas être le cas s'il y a des réactions parasites.

2.3 Comparatif des deux méthodes

Ces deux méthodes de dosages sont complémentaires :

- le dosage pH-métrique demande plus de points au voisinage de l'équivalence pour pouvoir déterminer précisément le volume équivalent (inconvenient), mais permet d'accéder à la valeur de la constante d'acidité K_a grâce à la mesure du pH à la demi-équivalence $pH = pK_a$;
- le dosage conductimétrique ne demande pas plus de points proche de l'équivalence, il est donc moins grave de "louper" le volume équivalent (avantage), mais on ne peut pas mesurer directement K_a .

2.4 Autres dosages classiques

2.4.1 Dosage acide fort par base forte

Prenons l'exemple du dosage de l'acide chlorhydrique par la soude vu en TP.

Le dosage pH-métrique sera assez similaire, le saut de pH sera toutefois plus marqué. Il n'est par contre pas possible de déterminer quoi que ce soit à la demi-équivalence puisque par définition un acide fort n'a pas de constante d'acidité (il réagit totalement avec l'eau, donc la réaction n'est pas équilibrée). On remarque également l'absence du léger saut de pH au début du dosage (ce saut est caractéristique des acides et bases faibles puisqu'il faut que les deux formes coexistent pour définir K_a et exploiter le lien entre pH , pK_a et concentrations).

Le dosage conductimétrique sera quant à lui toujours constitué de deux segments de droite, mais celui avant l'équivalence sera de pente négative (les ions H_3O^+ disparaissent pour être remplacés par des ions Na^+ de conductivité plus faible), proportionnelle à $\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}$.

2.4.2 Dosage base faible par acide fort

On peut aussi effectuer un dosage d'une base faible, par exemple NH_3 (couple NH_4^+/NH_3 , de $pK_a = 9,2$) par un acide fort comme l'acide chlorhydrique. La réaction du dosage est alors $NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$, et sa constante est $K = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2}$, donc on peut bien la considérer comme totale.

On observe alors lors du dosage pH-métrique une fonction décroissante (logique puisqu'on ajoute des ions H_3O^+). On observe toutefois comme dans le cas d'un acide faible dosé par une base forte un saut de pH qui repère l'équivalence, et à la demi-équivalence on a toujours $pH = pK_a$.

La courbe du dosage conductimétrique est encore une fois modélisable par deux segments de droite. Dans le cas du dosage présenté ici, avant l'équivalence la conductivité est une fonction affine croissante de pente proportionnelle à $\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{Cl^-}$, et après l'équivalence, croissante de pente proportionnelle à $\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}$.

2.4.3 Cas des polyacides

Un polyacide est un acide capable de céder plusieurs protons successivement. On parle de diacide dans le cas de deux protons, et de triacide s'il y en a trois.

On peut alors considérer plusieurs couples pour cette espèce par exemple, AH_2 , AH^- et A^{2-} dans le cas d'un diacide formant les couples AH_2/AH^- et AH^-/A^{2-} .

A chaque couple on associe une constante d'acidité, que l'on note par exemple pK_{a1} et pK_{a2} .

Sur le diagramme de prédominance, on a alors :

- si $pH < pK_{a1}$, l'espèce AH_2 est prédominante ;
- si $pH = pK_{a1}$, il y a autant de AH_2 que de AH^- ;
- si $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$, l'espèce prédominante est AH^- ;
- si $pH = pK_{a2}$, il y a autant de AH^- que de A^{2-} ;

- si $pH > pKa_2$, A^{2-} est prédominante.

Lors d'un dosage pH-métrique d'un polyacide par une base forte, on peut alors observer plusieurs sauts de pH , à condition que les pKa soient assez éloignés les uns des autres (on retient que la différence doit être au moins supérieure à 4). Dans ce cas, le premier saut correspond à l'équivalence de la réaction $AH_2 + HO^- \rightarrow AH^- + H_2O$, et le deuxième à l'équivalence de la réaction $AH_2 + 2HO^- \rightarrow A^{2-} + 2H_2O$.

Voici par exemple le dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 par la soude.

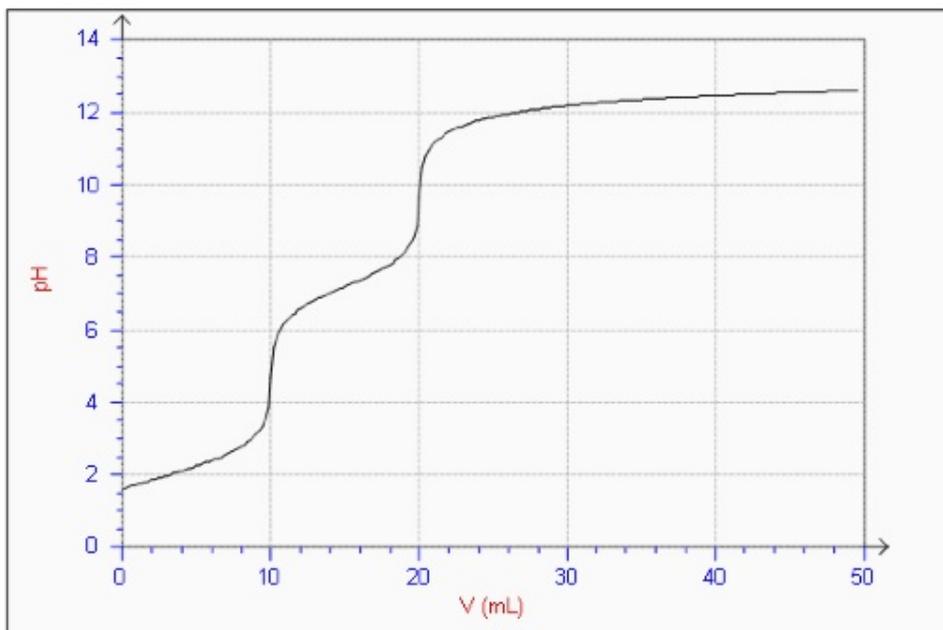


FIGURE 3 – Modélisation numérique du dosage de l'acide phosphorique par l'eau.

On voit dans cette figure un premier volume équivalent à 10 mL, donc en lisant le pH à la demi-équivalence, on lit la constante d'acidité du couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$: $pKa_1 \simeq 2,2$. Le deuxième volume équivalent est à 20 mL, donc à 15 mL (à mi-chemin des deux équivalences), on a la constante d'acidité du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$: $pKa_2 \simeq 7$.

Lors du dosage conductimétrique, on obtiendra trois segments de droite de pentes différentes, permettant de repérer les deux volumes équivalents.

Si jamais les différents pKa des couples mis en jeu sont trop proches, il peut arriver que l'on n'observe qu'un seul saut de pH . Il faut alors regarder le pH en début de dosage pour déterminer quel acide a été dosé, et le pH à l'équivalence (au niveau du saut de pH) pour savoir quelle base a été formée. On en déduit alors la réaction du dosage, et on peut donc appliquer ce qui a été fait dans le cas d'un monoacide faible (en adaptant évidemment la stœchiométrie le cas échéant).