

III-ALLURE ET EXPLOITATION DES COURBES DE DOSAGE A/B

Méthode générale pour prévoir l'allure d'une courbe :

Lorsqu'on dose un acide / polyacide / mélange d'acide par de la soude :

- 1- On liste tous les acides théoriquement dosables avec la mention « fort » ou la valeur du pK_A .
- 2- Une courbe de dosage « théorique » de n acides dosables est constituée de $n+1$ « plateaux », joints par des « montées à l'équivalence ».
 - a. Pour un acide fort le « plateau » de dosage est autour d'un pH entre 1 et 2 selon la concentration initiale de l'acide dosé.
 - b. Pour un acide faible, le « plateau » de dosage est autour de $pH = pK_A$ valeur « vraie » à la 1/2 équivalence.
 - c. Le $(n+1)$ ième « plateau » correspond à l'addition d'un excès de soude, qui plafonne à un pH de l'ordre de 12,5, valeur limite de sensibilité de l'électrode de verre (qui ne décèle plus de différence de $[H^+]$ lorsque celle-ci devient inférieure à $10^{-12,5}$).
- 3- Après le tracé du schéma des plateaux théoriques de dosage, on analyse leur position relative:
 - a. Les « plateaux » dont la différence de pH est inférieure à 3 seront joints en 1 seul « plateau » : ces acides trop proches sont dosés simultanément.
 - b. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est entre 3 et 4, le saut à l'équivalence n'est pas vertical (précision du dosage médiocre), mais lisible si nécessaire.
 - c. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est supérieure à 4 : le saut à l'équivalence est quasi vertical, pour une précision du dosage de qualité (la verticalité assure une incertitude faible sur la détermination de V_{eq}).
- 4- On peut alors produire une courbe de dosage prévisionnelle qui permet de choisir par exemple les indicateurs colorés :
 - a. Un indicateur coloré est un « couple A/B » dont l'acide et/ou la base ont une couleur différente, très intense, visible même à très faible concentration (négligeable / acide ou la base dosée)
 - b. Le $pK_{A\ ind}$ de ce couple indicateur doit être compris entre les 2 plateaux dont l'équivalence veut être déterminée : $pH_{eq} = pK_{A\ ind}$ ATTENTION : ne pas confondre avec $pH_{1/2\ eq} = pK_{A\ acide\ dosé}$.
 - c. On appelle zone de virage de l'indicateur, un segment de pH centré sur le $pK_{A\ ind}$, tel que la couleur de l'indicateur change entre le début et la fin de ce segment, ou zone, marquant l'équivalence.

Cette méthode est transposable aux dosages des bases / poly bases / mélanges de bases par H^+ : les courbes sont descendantes, et le $(n+1)$ ième plateau plafonne à pH entre 1 et 2 selon la concentration de l'acide dosant.

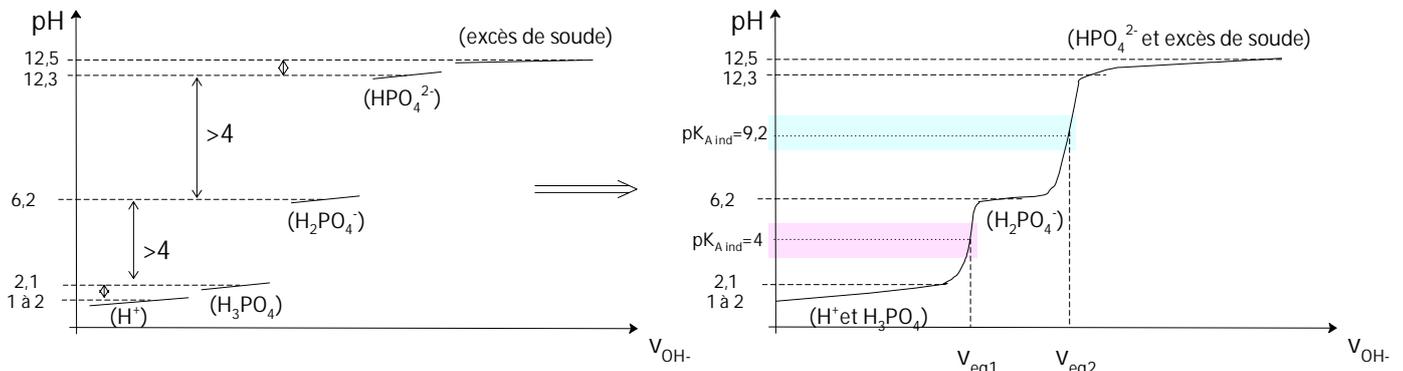
Exemples :

Dosage d'un mélange de HCl et d'acide phosphorique H_3PO_4 par la soude NaOH.
 Données : $pK_A(H_3PO_4)$: 2,1 7,2 12,3 (Culture : HCl est un acide fort)

Acides dosables dans ce milieu :

- H^+ (fort)
- H_3PO_4 : $pK_A = 2,1$
- $H_2PO_4^-$: $pK_A = 7,2$
- HPO_4^{2-} : $pK_A = 12,3$

Donc on attend $4+1 = 5$ plateaux théoriques de dosage :



Exploitation :

A V_{eq1} H^+ et H_3PO_4 ont été dosés :

$$n_o(H^+) + n_o(H_3PO_4) = [OH^-]_o \cdot V_{eq1}$$

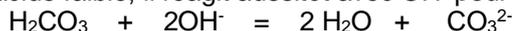
Entre V_{eq1} et V_{eq2} , $H_2PO_4^-$ a été dosé :

$$n(H_2PO_4^-) = n_o(H_3PO_4) = [OH^-]_o \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$$

Donc on est capable de déterminer les concentrations en HCl et H_3PO_4 dans ce mélange.

Dosage de la soude carbonatée par l'acide chlorhydrique HCl :

La soude carbonatée est une soude dans laquelle l'acide gazeux CO_2 s'est dissous, sous forme H_2CO_3 . H_2CO_3 étant un diacide faible, il réagit aussitôt avec OH^- pour se transformer de façon totale en CO_3^{2-} selon :



EI n N_0 0
 EF 0 $N_0 - 2n$ n qui décrit la solution à doser.

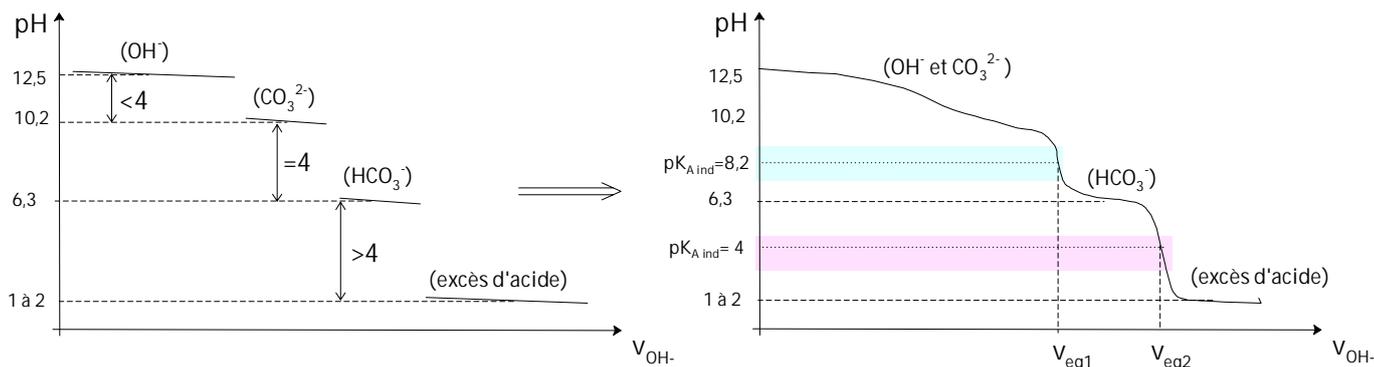
CO_2 étant en défaut par rapport à la soude, la solution initiale à doser contient seulement les 2 bases OH^- et CO_3^{2-} .

Données : $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{CO}_3)$: 6,3 et 10,2

Bases dosables dans le milieu :

- OH^- (forte)
- CO_3^{2-} : $\text{pK}_A = 10,2$
- HCO_3^- : $\text{pK}_A = 6,3$

donc $3+1 = 4$ plateaux théoriques attendus



Exploitation :

A $v_{\text{eq}1}$, OH^- et CO_3^{2-} ont été dosés simultanément $\Rightarrow n_{\text{OH}} + n_{\text{CO}_3} = N_0 - 2n + n = [\text{H}^+]_o \cdot v_{\text{eq}1}$

Entre $v_{\text{eq}1}$ et $v_{\text{eq}2}$ HCO_3^- a été dosé $\Rightarrow n_{\text{HCO}_3} = n_{\text{CO}_3} = n = [\text{H}^+]_o \cdot (v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1})$

De sorte que N_0 , n et $N_0 - 2n$ (quantité résiduelle de soude) peuvent être trouvés.

D'un point de vue pratique :

- Il convient de rapprocher les prises de mesure autour des équivalences pour pouvoir déterminer avec précision les volumes équivalents.
- Une courbe de dosage par un acide s'arrête après un plateau autour d'un pH de 1 à 2
- Une courbe de dosage par une base s'arrête après un plateau autour d'un pH au delà de 12.
- Sous regressi, il est indispensable de LISSER la courbe pour pouvoir utiliser la méthode des tangentes ou tracer les dérivés des courbes, pour en exploiter les maximums. Les 2 méthodes présentent la même incertitude.