

### Sommaire

#### **I- Principe du dosage acido-basique**

1-1/ Définition du dosage

1-2/ Mode opératoire d'un dosage

#### **II- Dosage d'une solution d'acide éthanoïque**

2-1/ Expérience

2-2/ Équation de la réaction du dosage

2-3/ Détermination du point d'équivalence

2-4/ Relation d'équivalence

2-5/ Détermination du taux d'avancement final de la réaction

#### **III- Dosage d'une solution d'ammoniaque**

3-1/ Expérience

3-2/ Équation de la réaction du dosage

3-3/ Détermination du point d'équivalence

3-4/ Relation d'équivalence

#### **IV- Exercices**

4-1/ Exercice 1

4-2/ Exercice 2

4-3/ Exercice 3

4-4/ Exercice 4

---

#### **I- Principe du dosage acido-basique**

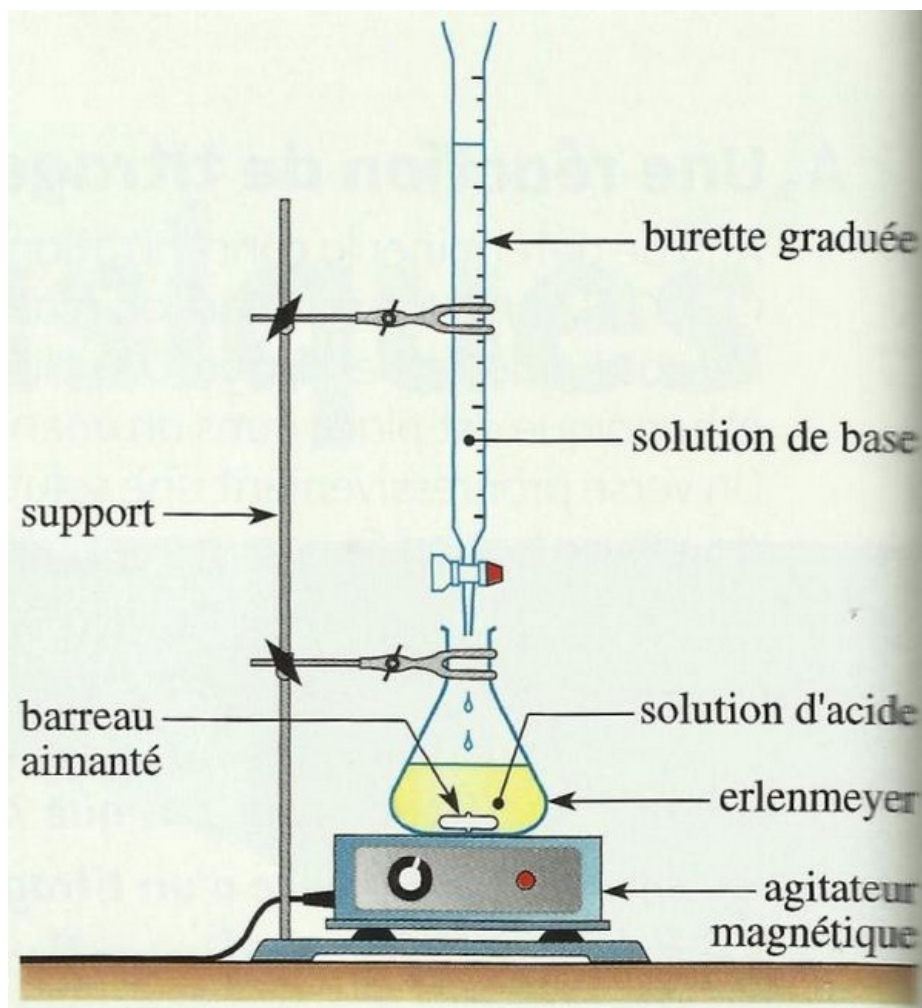
1-1/ Définition du dosage

Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique présente dans une solution dite solution titrée en faisant réagir cette solution avec une solution de concentration connue dite solution titrante.

La réaction du dosage doit être rapide, totale et unique, c'est dire que l'état final du système doit être atteint dans une courte durée et le réactif limitant est toujours entièrement consommé et la réaction ne doit pas être en compétition avec d'autres réactions.

## 1-2/ Mode opératoire d'un dosage

On introduit dans un bécher à l'aide d'une pissette jaugée un volume de la solution à titrer, puis on lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette la solution titrante tout en utilisant un système d'agitation afin d'homogénéiser le mélange.

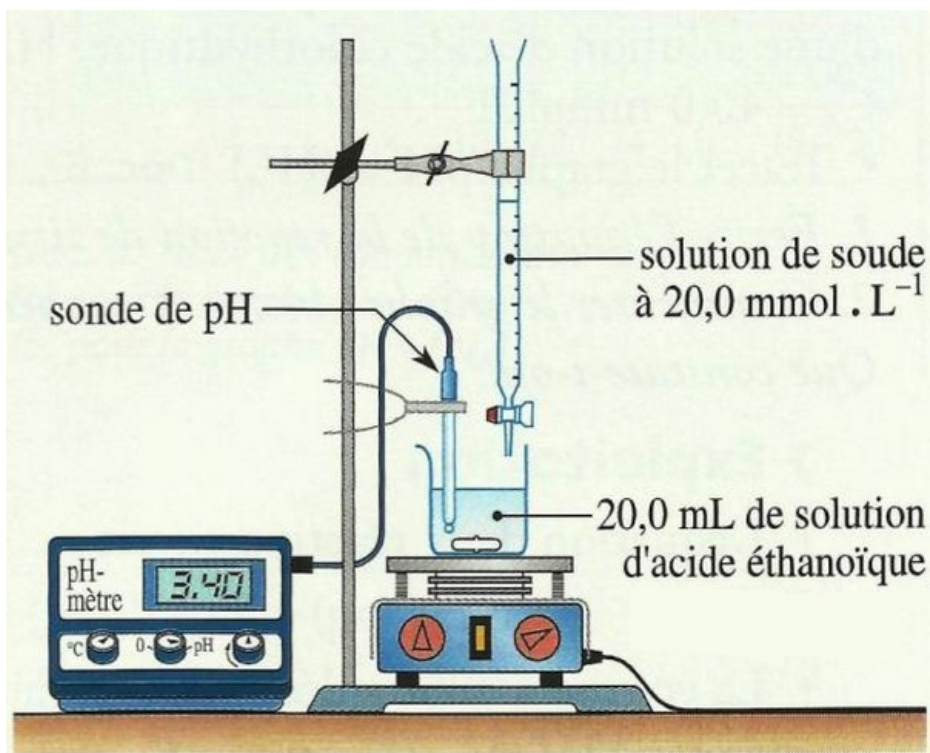


## II- Dosage d'une solution d'acide éthanoïque

### 2-1/ Expérience

Placer, dans un b cher, un volume  $V_A = 20,0\text{mL}$  de solution d'acide  thano ique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_A$  inconnue.

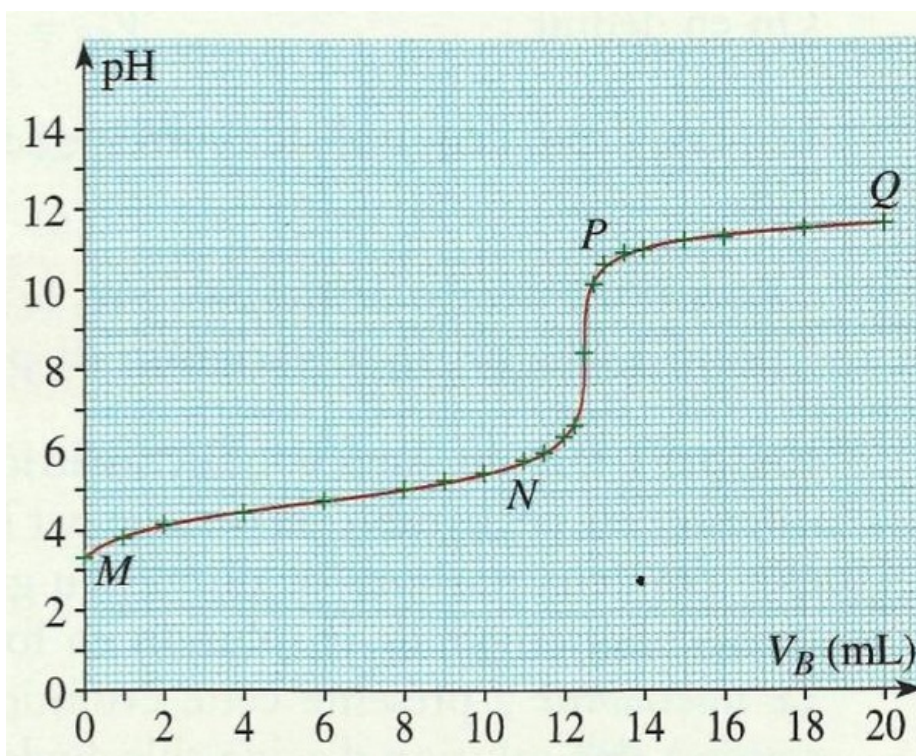
Y ajouter un volume  $V_B$  de solution de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_B = 20,0\text{mmol. L}^{-1}$ .



On mesure le pH du mélange après chaque addition et on indique les valeurs obtenues dans le tableau suivant :

$V_B$ (mL)	0	2	4	8	10	12	14	14,5	15	15,5	16	18	20	24	26	30
pH	2,9	3,4	3,6	3,9	4,1	4,5	5	5,8	7,6	10	11	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7

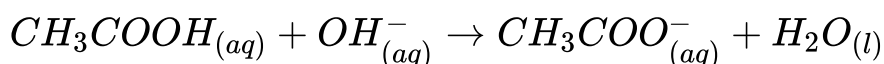
On trace la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume  $V_B$  de soude versé :



## 2-2/ Équation de la réaction du dosage

Les ions  $\text{Na}^+$  sont inactifs, ils ne participent pas à la réaction du dosage.

L'équation de la réaction du dosage est :



C'est une réaction totale.

## 2-3/ Détermination du point d'équivalence

### Méthode des tangentes :

On trace la droite  $\Delta$  tangente à la courbe au point A et on trace la droite  $\Delta'$  parallèle à  $\Delta$  au point B,

puis on représente le segment  $[H, H']$  perpendiculaire à  $\Delta$  et à  $\Delta'$ .

Ensuite on trace la droite  $\Delta''$  médiatrice du segment  $[H, H']$ . Cette dernière se coupe avec la courbe  $pH = f(V_B)$  au point E.

Coordonnées du point d'équivalence E :  $\begin{cases} V_{BE} = 15mL \\ pH_E \approx 7,8 \end{cases}$

### Méthode d'utilisation de l'indicateur coloré :

Expérimentalement on détermine le volume d'équivalence en utilisant un indicateur coloré, lorsque sa couleur change brusquement à la teinte sensible on est à l'équivalence, on obtient donc la valeur du volume de soude versé à l'équivalence.

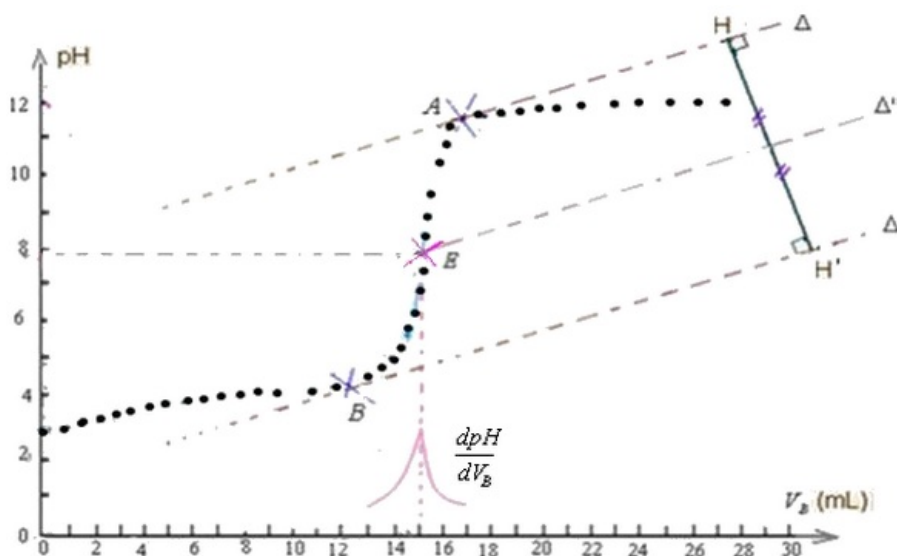
Dans ce dosage le rouge de crésol est convenable car sa zone de virage  $[7,2 - 8,8]$  contient  $pH_E = 7,8$ .

### Méthode de la courbe dérivée :

Cette méthode permet de déterminer le volume d'équivalence, elle consiste à tracer, à l'aide

d'un logiciel la courbe dérivée :  $\frac{dpH}{dV_B} = f(pH)$

Le volume d'équivalence correspond à l'abscisse du maximum de cette courbe :



## 2-4/ Relation d'équivalence

Avant l'équivalence,  $OH^-$  est le réactif limitant

Après l'équivalence,  $CH_3COOH$  est le réactif limitant.



À l'équivalence le mélange est stœchiométrique :  $n_i(CH_3COOH) = n_i(OH^-)$

La relation d'équivalence est donc :  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

D'où :  $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = 1,5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

## 2-5/ Détermination du taux d'avancement final de la réaction

Pour montrer que la réaction du dosage est totale, il suffit de montrer que  $\tau = 1$ .

Traçons le tableau d'avancement de la réaction au moment de versement du volume  $V_{B_{versé}} = 10 mL$  de soude .

D'après la courbe du dosage, le pH correspondant à ce volume est  $pH = 4,1$ .

$n_a(CH_3COOH) = c_a \cdot v_a = 0,3 mmol$

$n_a(OH^-) = c_b \cdot v_b = 0,2 mmol$

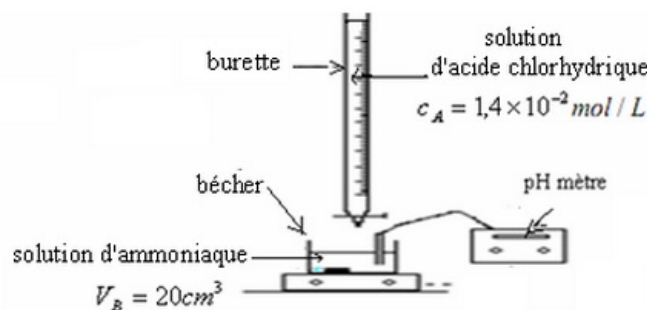
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,2}{0,2} = 1$$

Donc la réaction est totale.

## III- Dosage d'une solution d'ammoniaque

### 3-1/ Expérience

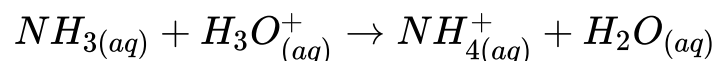
On verse dans un bécher un volume  $V_B = 20 mL$  d'une solution d'ammoniaque  $NH_3$  de concentration  $c_B$  inconnue, puis on lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $c_A = 1,2 \cdot 10^{-2} mol/L$ .



### 3-2/ Équation de la réaction du dosage

Les ions  $Cl^-$  sont inactifs, ils ne participent pas à la réaction du dosage.

l'équation de la réaction du dosage :



C'est une réaction totale.

### 3-3/ Détermination du point d'équivalence

Méthode des tangentes :

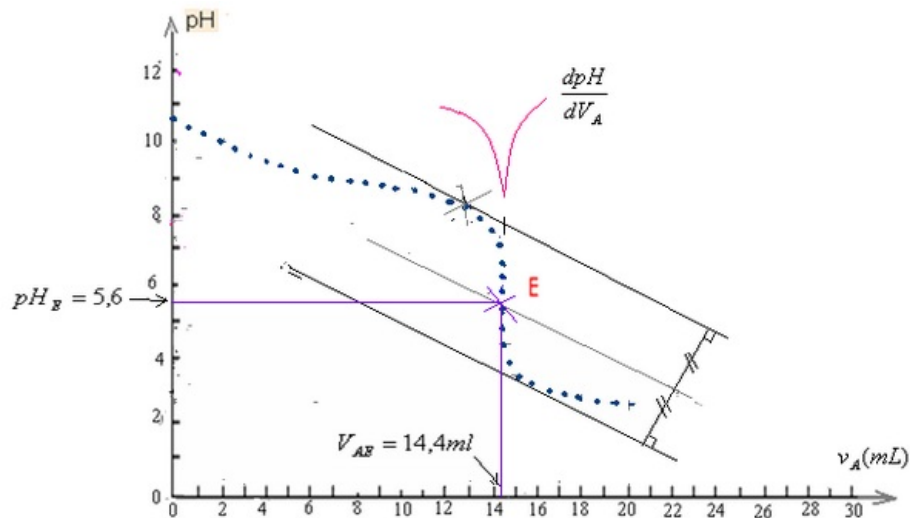
Coordonnées du point d'équivalence E :  $\begin{cases} V_{AE} = 14,4 mL \\ pH_E \approx 5,6 \end{cases}$

Méthode de la courbe dérivée :

Elle conduit dans ce cas à :  $V_{AE} = 14,4 \text{ mL}$

La méthode de l'indicateur coloré :

D'après le tableau des indicateurs colorés on constate que c'est le rouge de méthyle qui est convenable pour ce dosage, car sa zone de virage  $[4,2 - 6,2]$  contient le  $pH_E = 5,6$ .



### 3-4/ Relation d'équivalence

Avant l'équivalence,  $H_3O^+$  est le réactif limitant, et après l'équivalence  $NH_3$  est le réactif limitant.

À l'équivalence le mélange est stœchiométrique :  $n_i(H_3O^+) = n_i(NH_3)$

La relation d'équivalence est donc :  $C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B$

D'où :  $C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B} = 10^{-2} \text{ mol/L}$

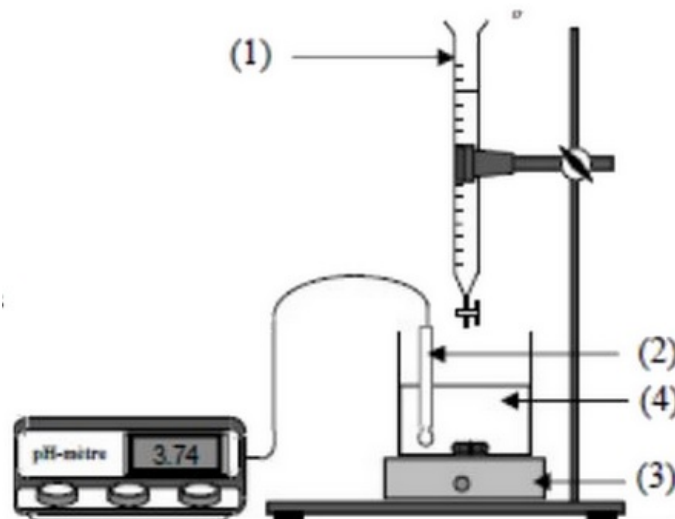
## IV- Exercices

### 4-1/ Exercice 1

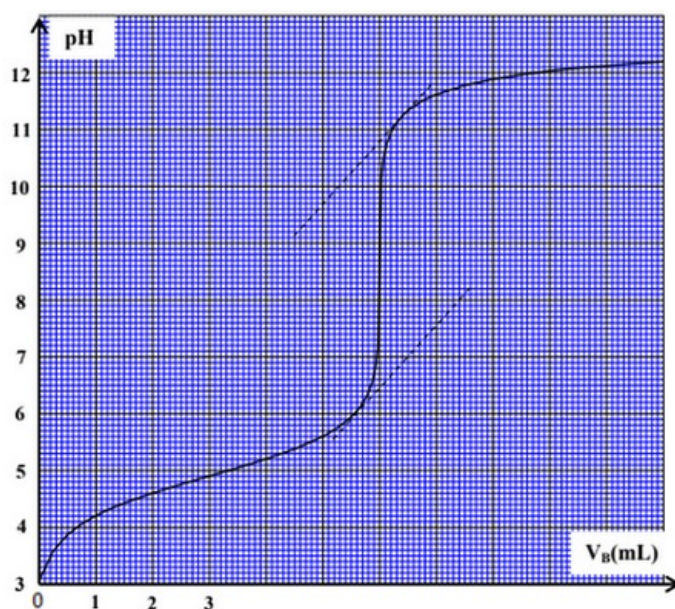
L'acide propanoïque est utilisé comme conservateur des aliments, son code est E280, on le trouve dans les fromages, les boissons et les conserves ; il entre également dans la préparation de certains parfums, produits cosmétiques et pharmaceutiques.

On se propose d'étudier en premier lieu, la réaction de l'acide propanoïque avec l'hydroxyde de sodium.

On dose le volume  $V_A = 5 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) de l'acide propanoïque  $AH$  de concentration molaire  $C_A$  par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  versé de la solution ( $S_B$ ) :



La courbe suivante représente les variations du pH en fonction du volume au cours du dosage :



1. Nommer le montage expérimental de dosage.
2. Déterminer les coordonnées  $V_{BE}$  et  $pH_E$  du point d'équivalence.
3. En calculant la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction du dosage, montrer que cette réaction est totale.
4. Calculer la concentration  $C_A$ .
5. Choisir, en justifiant la réponse, l'indicateur coloré adéquat pour repérer l'équivalence.
6. Préciser, en justifiant la réponse, l'espèce chimique prédominante  $AH$  ou  $A^-$  après l'ajout du volume  $V_B = 7\text{ mL}$

Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$
- Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- On représente l'acide propanoïque  $C_2H_5COOH$  par  $AH$  et sa base conjuguée  $C_2H_5COO^-$  par  $A^-$ .
- La constante d'acidité du couple  $C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$  est

$$K_A = 10^{-4,9}$$

- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

indicateur coloré	Héliantine	B.B.T	Bleu de thymol
zone de virage	3 - 4,4	6 - 7,6	8 - 9,6

## 4-2/ Exercice 2

Dosage d'une solution d'acide acétylsalicylique  $AH_{(aq)}$  :

On dissout un comprimé d'aspirine dans l'eau distillée. On obtient ainsi une solution aqueuse ( $S$ ) d'acide acétylsalicylique de concentration  $C_A$ , de volume  $V = 278mL$  et contenant une quantité de masse  $m$  de cette acide

On prélève un volume  $V_A = 10mL$  de la solution ( $S$ ) et on le dose par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium ( $Na_{(aq)}^+; HO_{(aq)}^-$ ) de concentration  $C_B = 10^{-2}mol/L$ , en utilisant un indicateur coloré convenable.

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Pour obtenir l'équivalence, on doit verser le volume  $V_e = 10mL$  de la solution ( $S$ ).

2. Déterminer la concentration  $C_A$  de la solution ( $S$ ).
3. Montrer que  $m = 0,5g$  (On donne  $M(AH) = 180g/mol$ ).
4. Choisir parmi les indicateurs colorés dans le tableau suivant, l'indicateur convenable à ce dosage. Justifier.

Indicateur coloré	Jaune de méthyle	Hélianthine	Rouge de crésol
Zone de virage	2,9 - 4	3,1 - 4,4	7,2 - 8,8

## 4-3/ Exercice 3

L'étiquette d'un flacon d'une solution commerciale ( $S_0$ ) d'acide méthanoïque porte les informations suivantes :

- Masse molaire :  $M(HCOOH) = 46g/mol$
- Densité :  $d = 1,15$
- Pourcentage massique :  $p = 80\%$
- Masse volumique de l'eau :  $\rho_e = 1Kg/L$

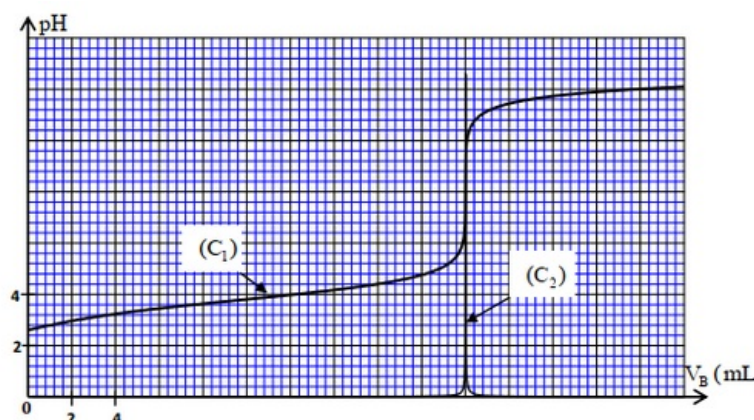
On prépare une solution aqueuse ( $S$ ) d'acide méthanoïque de concentration molaire  $C$  et de volume  $V_s = 1L$  en ajoutant le volume  $V_0 = 2mL$  de la solution commerciale ( $S_0$ ), de concentration molaire  $C_0$ , à l'eau distillée.

On dose le volume  $V_A = 50mL$  de la solution ( $S$ ) par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de Sodium ( $Na_{(aq)}^+; HO_{(aq)}^-$ ) de concentration molaire

$C_B = 0,1mol/L$ , en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  versé de la solution ( $S_B$ ).



À partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe  $(C_1)$  représentant  $pH = f(V_B)$  et la courbe  $(C_2)$  représentant  $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$



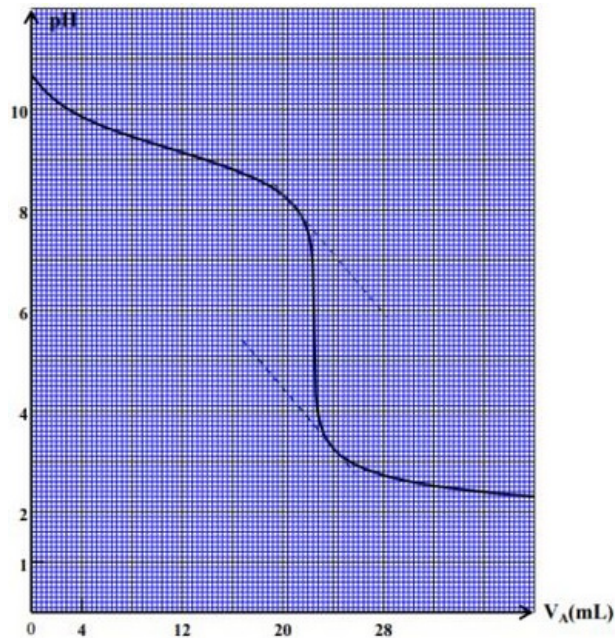
1. Écrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu lors du dosage.
2. Déterminer le volume  $V_{BE}$  versé à l'équivalence et calculer la concentration  $C$  de la solution  $(S)$ .
3. Vérifier que la valeur de  $p$  est celle indiquée sur l'étiquette.
4. En se basant sur le tableau d'avancement, déterminer l'espèce prédominante parmi les deux espèces  $HCOOH$  et  $HCOO^-$  dans le mélange réactionnel après l'ajout du volume  $V_B = 16\text{mL}$  de la solution  $(S_B)$ .
5. Déduire la valeur du  $pK_A$  ( $HCOOH/HCOO^-$ )

#### 4-4/ Exercice 4

On effectue le dosage ph métrique du volume  $V_B = 30\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'ammoniaque  $(S_B)$  de concentration  $C_B$ , à l'aide d'une solution aqueuse  $(S_A)$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$ .

1. Écrire l'équation chimique modélisant ce dosage

La courbe suivante représente les variations du pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  de la solution  $(S_A)$  d'acide chlorhydrique ajouté.



2. Déterminer les coordonnées  $V_{AE}$  et  $pH_E$  du point d'équivalence.
3. Calculer  $C_B$ .
4. Déterminer en justifiant votre réponse l'indicateur coloré convenable pour effectuer ce dosage en l'absence du pH mètre.

indicateur coloré	héliantine	rouge de chlorophénol	bleu de bromothymol	phénol phtaleine
zone de virage	3,1 - 4,4	5,2 - 6,8	6 - 7,6	8,2 - 10

5. Déterminer le volume  $V_{A1}$  de la solution d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que la relation  $[NH_4^+] = 15 \cdot [NH_3]$  soit vérifiée dans le mélange réactionnel. on donne :  $PK_A (NH_4^+/NH_3) = 9.2$