

---

---

BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE

---

---

## Dosages de mélanges d'acides

par Joël PETIT et Jérôme SOURISSEAU  
Stagiaires IUFM  
86000 Poitiers

### RÉSUMÉ

*Les expériences présentées dans l'article ont pour but de montrer que l'on peut étudier quantitativement des mélanges relativement complexes avec des notions simples.*

*La première manipulation est le dosage d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique par la soude. Un raisonnement rapide permet de voir que les deux équivalences obtenues permettent d'accéder à la concentration des deux acides de départ.*

*Le deuxième montre une méthode de dosage d'un mélange de deux acides forts : acide nitrique et acide chlorhydrique. En pratiquant un dosage acido-basique classique (ici par colorimétrie) on a accès à l'acidité totale. Un deuxième dosage potentiométrique (par ajout d'une solution titrée de nitrate d'argent) permet d'accéder à la concentration en acide chlorhydrique. Un raisonnement simple permet d'en déduire la concentration de l'acide nitrique.*

La plupart des solutions étudiées dans les laboratoires industriels sont des mélanges de plusieurs composés, or on étudie principalement voire exclusivement des solutions ne comportant que peu d'espèces chimiques. Il paraît alors souvent difficile de transposer des méthodes connues à des mélanges plus complexes.

Le but de cet article est de montrer que l'on peut étudier des mélanges d'une façon relativement simple.

Nous avons donc décidé, pour essayer de rapprocher la chimie de la scolarité à celle de l'industrie, de rechercher des mélanges d'acides ou de polyacides relativement simples à doser.

---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

Pour commencer, notre attention s'est portée sur un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, puis nous avons étudié un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

Les méthodes retenues pour ces dosages sont la pH-métrie seule puis la colorimétrie couplée à la potentiométrie.

## 1. DOSAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE

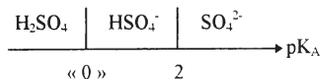
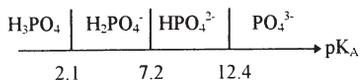
### 1.1. Liste du matériel

Le matériel nécessaire est le suivant :

- une burette,
- un agitateur magnétique,
- un bécher de 250 mL,
- une électrode combinée et un pH-mètre,
- acide sulfurique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- acide phosphorique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- soude à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- phénolphthaléine,
- hélianthine,
- eau distillée.

### 1.2. Présentation

Les  $\text{pK}_A$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) de ces acides nous indiquent la force de ces acides en solvant aqueux.



Les deux acidités de l'acide sulfurique et la première de l'acide phosphorique sont fortes. La deuxième et la troisième de l'acide phosphorique sont en revanche faibles voire très faibles. Dans un dosage «classique» en solution aqueuse, on ne peut distinguer la troisième acidité de l'acide phosphorique.

---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

Pour réaliser ce dosage, nous avons choisi d'utiliser la soude comme base forte.

Pour compléter le dosage avec une étude colorimétrique, il fallait trouver des indicateurs colorés dont les couleurs et les zones de virage permettent de voir les changements de couleurs et les deux sauts de pH attendus.

Nous avons donc choisi la phénolphtaléine et l'hélianthine.

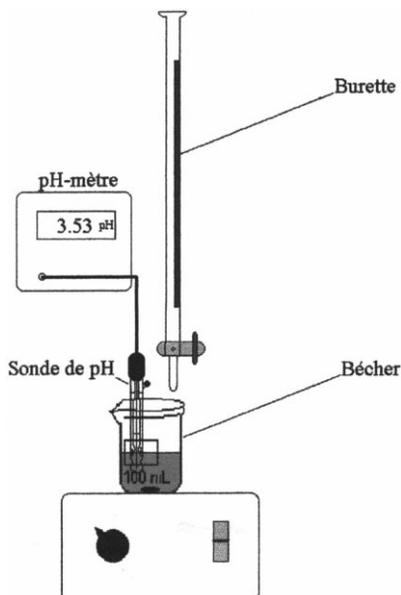
### Hélianthine

ROUGE	T. S.	JAUNE	→ pH
3.2	4.4		

### Phénolphtaléine

INCOLORE	T. S.	VIOLET	→ pH
8.2	10.0		

Les quantités retenues sont les suivantes :



- Burette contenant de la soude à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Bécher contenant :
  - $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'acide sulfurique à  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
  - $V_2 = 10 \text{ mL}$  d'acide phosphorique à  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
  - quelques gouttes de phénolphtaléine,
  - quelques gouttes d'hélianthine,

**Figure 1** : Dosage d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique (schéma du dispositif expérimental).

---

---

BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE

---

---

### 1.3. Résultats

Nous avons réalisé une première simulation grâce au logiciel SIMULTIT, nous avons obtenu la courbe de dosage suivante (voir figure 2).

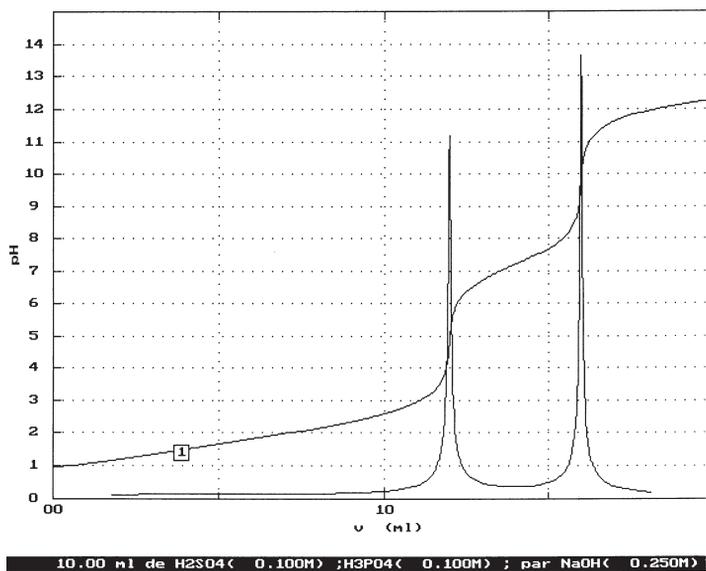


Figure 2

Puis en réalisant ce dosage, nous avons obtenu la courbe expérimentale suivante (voir figure 3).

---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

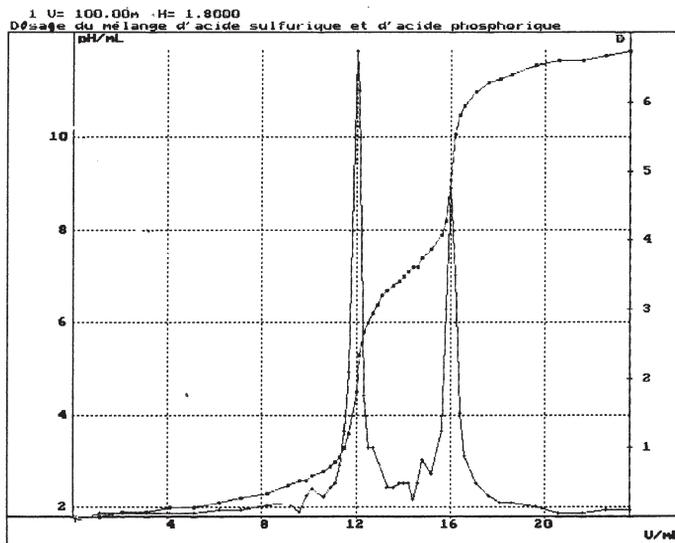


Figure 3

La dérivée de la courbe permet d'obtenir aisément les deux points équivalents. On observe donc deux variations brutales de pH : pour les volumes  $V_1' = 12,0 \text{ mL}$  et  $V_2' = 16,0 \text{ mL}$  :

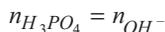
– La première correspond au dosage des deux acidités de l'acide sulfurique et la première acidité de l'acide phosphorique. On a donc :



soit :

$$2 \cdot C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C \cdot V_1'$$

– La deuxième correspond uniquement au dosage de la deuxième acidité de l'acide phosphorique. On a :



soit :

$$C_2 \cdot V_2 = C \cdot (V_2' - V_1')$$

on trouve ainsi :

$$C_2 = \frac{C \cdot (V_2' - V_1')}{V_2} \quad \text{d'où : } C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

---



---

BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE

---



---

On peut alors facilement trouver  $C_1$  :

$$C_1 = \frac{C \cdot V_1' - C_2 \cdot V_2}{2 \cdot V_1} \quad \text{d'où : } C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce dosage simple d'un mélange relativement complexe permet une bonne exploitation et donne des résultats très intéressants.

## 2. DOSAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDES FORTS $HNO_3$ ET $HCl$

Nous vous proposons, dans ce protocole expérimental de doser un mélange d'acides forts en utilisant deux méthodes de dosages différentes.

L'une sera une méthode classique utilisant un indicateur coloré et permettra de déterminer la concentration totale en ions hydronium  $H_3O^+$  du mélange, l'autre sera une méthode potentiométrique et permettra de déterminer la concentration en ions chlorure  $Cl^-$  du mélange, donc la concentration de l'acide chlorhydrique participant au mélange.

### Liste du matériel

- solution d'acide nitrique à  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution de nitrate d'argent à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- phénolphtaleïne,
- deux burettes graduées de 25 mL,
- trois béchers de 100 mL,
- électrode au sulfate de mercure (II) (ESM),
- électrode d'argent,
- voltmètre,
- agitateur magnétique.

---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

### 2.1. Préparation du mélange d'acide

Mélanger  $V_{HNO_3} = 40 \text{ mL}$  de la solution d'acide nitrique et  $V_{HCl} = 20 \text{ mL}$  de la solution d'acide chlorhydrique.

### 2.2. Dosage de l'acidité totale

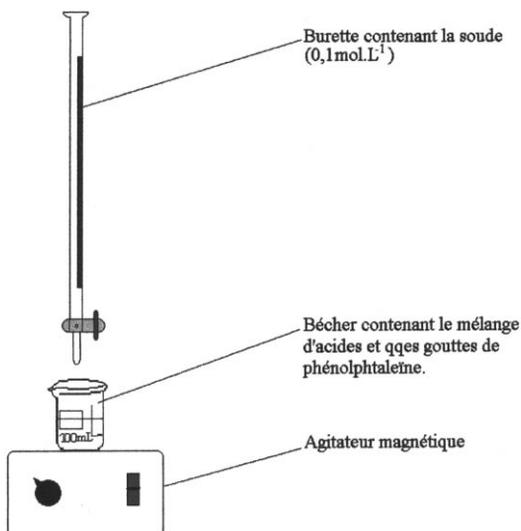
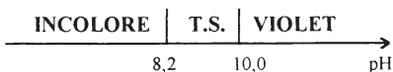


Figure 4 : Dosage d'un mélange d'acides forts (schéma du dispositif expérimental).

On dispose dans le bécher  $V = 10 \text{ mL}$  du mélange et on dose par de l'hydroxyde de sodium en présence de phénolphthaleïne.

Phénolphthaleïne



---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

Le volume de soude versé à l'équivalence est  $V_{OH^-} = 11,4 \text{ mL}$ .

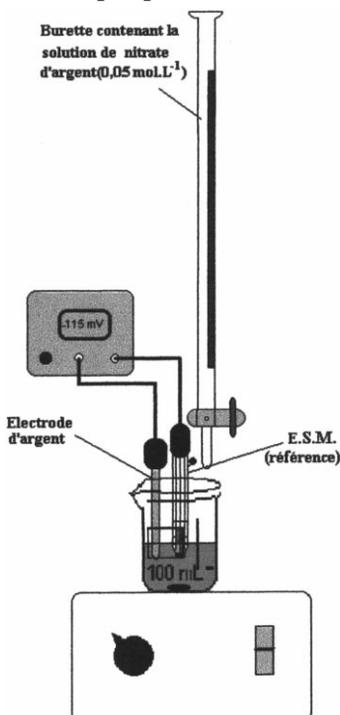
On en déduit que **la quantité de matière d'ions hydronium contenus dans 10 mL du mélange est :**

$$nH_3O^+ = [OH^-] \cdot V_{OH^-} = 0,1 \times 11,4 \cdot 10^{-3} = 11,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

**La quantité de matière d'ions hydronium contenus dans 60 mL de mélange est donc :**

$$nH_3O^+_{\text{initiale}} = 6 \times 11,4 \cdot 10^{-4} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

### 2.3. Dosage des ions chlorure par potentiométrie



**Figure 5 :** Dosage des ions chlorure par potentiométrie (schéma du dispositif expérimental).

---



---

BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE

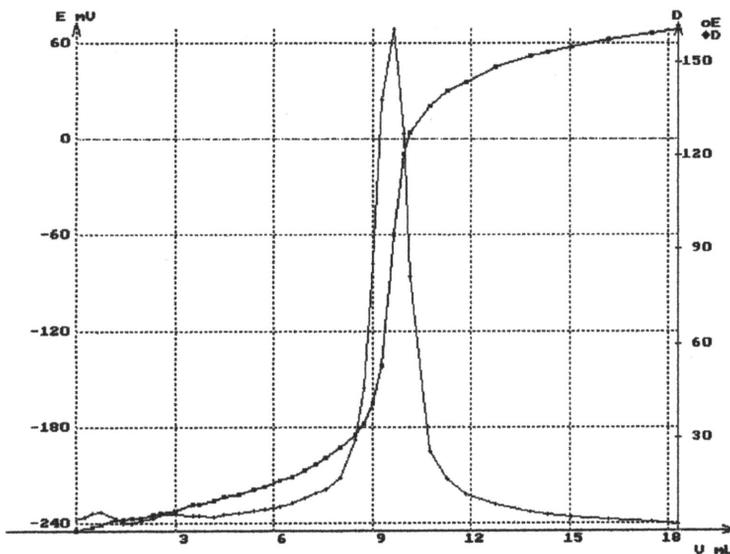
---



---

On dispose  $V' = 15 \text{ mL}$  du mélange dans le bécher, on ajoute alors de l'eau distillée en quantité suffisante pour que les électrodes trempent correctement dans la solution et on dose les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  contenus dans les 15 mL de ce mélange par potentiométrie.

La courbe de dosage obtenue est la suivante (voir figure 6).



**Figure 6** : Dosage potentiométrique des ions chlorure contenus dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique.

Le volume équivalent est déduit de la courbe de dosage (dérivée ou méthode de Gran). On trouve ici,  $V_{\text{éq}} = 9,6 \text{ mL}$ . On en déduit ainsi **la quantité de matière d'ions chlorure contenus dans 15 mL du mélange** :

$$n_{\text{Cl}^-} = V_{\text{éq}} \cdot [\text{AgNO}_3] = 9,6 \cdot 10^{-3} \times 0,05 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ainsi que celle qui était initialement contenue dans les 60 mL de mélange :

$$n_{\text{Cl}^-}^{\text{initial}} = 4 \times n_{\text{Cl}^-} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

---



---

 BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE – BUP PRATIQUE
 

---



---

### 3.4. Exploitation

On peut maintenant calculer la concentration initiale de l'acide chlorhydrique contenu dans le mélange :

$$C_{HCl} = n_{Cl^-} \text{ initiale} / V_{HCl} = 1,9 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-3} = 0,095 \text{ mol.L}^{-1}$$

Connaissant les quantités de matière d'ions chlorure et d'ions hydronium initialement contenues dans 60 mL de mélange, on en déduit par soustraction la quantité de matière d'ions hydronium provenant de l'acide nitrique ( $n_{H_3O^+_{HNO_3}}$ ) :

$$n_{H_3O^+_{HNO_3}} = n_{H_3O^+} \text{ initiale} - n_{Cl^-} \text{ initiale} = 6,9 \cdot 10^{-3} - 1,9 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où la concentration initiale de l'acide nitrique contenu dans le mélange :

$$C_{HNO_3} = n_{H_3O^+_{HNO_3}} / V_{HNO_3} = 5,0 \cdot 10^{-3} / 40 \cdot 10^{-3} = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$$